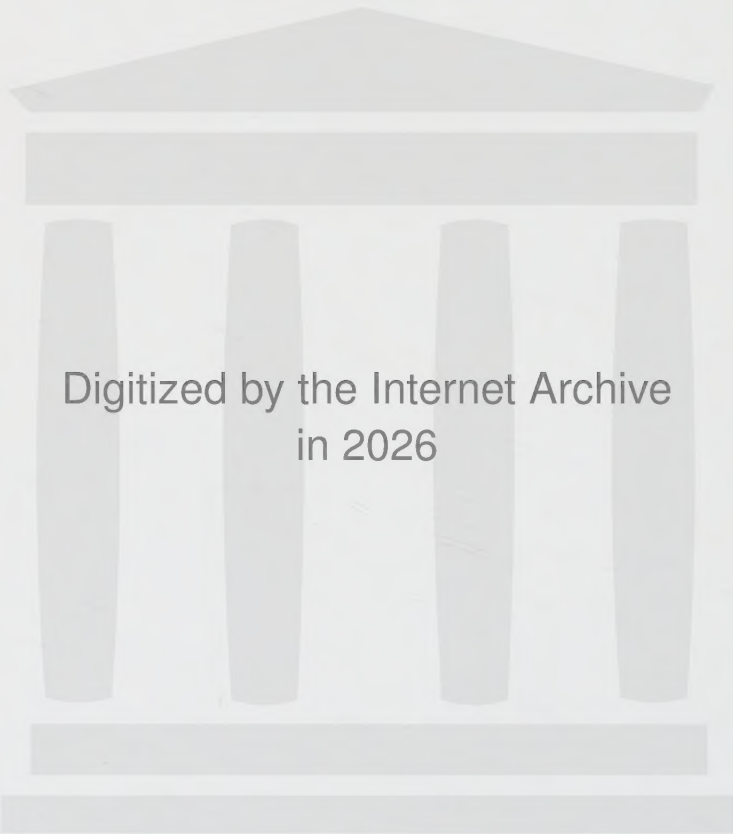


Beiträge zur Chemie
anorganischer Azo-Verbindungen

Eckhard Kinzel

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Beiträge zur Chemie anorganischer
Azo-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Eckhard Kinzel

aus Breslau

Januar 1964



Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 1964

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1959 bis Juli 1963 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon W I B E R G

schulde ich für stets gewährte Unterstützung aufrichtigen Dank.

Herrn Dr. rer.nat. Hans B O C K danke ich für die Anleitung bei der Durchführung der Arbeit, Frl. Ch. S C H N E I D E R für zahlreiche Analysen.

Frl. H. H U M M E L und Frl. A. B Ü H L E R fertigten die IR-, UV- und NMR-Spektren.

I n h a l t

Seite

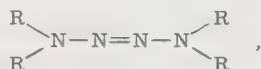
A) <u>Einführung</u>	1
B) <u>Beiträge zur Chemie anorganischer Azo-Verbindungen</u>	3
I. <u>Versuche zur Darstellung anorganischer Tetrazene</u>	3
1. Bekannte Tetrazene und ihre Darstellung	3
2. Die Darstellung anorganischer 1.1-disubstituierter Hydrazine	4
2.1. Literaturübersicht	4
2.2. Umsetzungen zur Stickstoffketten-Verlängerung anorganischer Amine	6
2.3. Versuche zur Darstellung von 1.1-Diacyl-hydrazinen über Hydrazone	8
3. Oxydationsversuche an anorganischen 1.1-disubstituierten Hydrazinen	10
3.1. Oxydationsversuche an Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) . . .	10
3.2. Oxydationsversuche an Hydrazin-1.1-diphosphonsäure- tetraphenylester	12
4. Ausblick	13
II. <u>Reaktionen an der N=N-Doppelbindung in Tetraphenyl-azo- diphosphonyl</u>	15
1. Bekannte Reaktionen an N=N-Doppelbindungen	15
2. Darstellung und Eigenschaften von Tetraphenyl-azo- diphosphonyl	19
2.1. Die Oxydation von Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl . .	19
2.2. Absorptionsspektrum und Solvatochromie-Untersuchungen . .	20
2.3. Die Geometrie der Azo-diphosphone	25
3. Untersuchte Reaktionstypen an Tetraphenyl-azo-dipho- sphonyl	29
3.1. Cyclo-Additionen	29
3.2. Additionen protonaktiver Verbindungen	31

	Seite
3.3. Metallierung	34
3.4. Umsetzung mit reaktiven Intermediärprodukten	35
3.5. Zersetzungsreaktionen	36
3.6. Molekül-Komplexe mit Hydroxy-Aromaten	40
C) <u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	51
D) <u>Beschreibung der Versuche</u>	55
1. Ausgangsmaterialien	55
2. Analysenmethoden und Aufnahme der Spektren	56
3. Darstellung 1,1-disubstituierter Hydrazine (Versuche 1-22) .	56
3.1. Versuche zur Stickstoffketten-Verlängerung anorganischer Amine (Versuche 1-10)	58
3.2. Darstellung von Hydrazin-1,1-diphosphonsäure-tetra- phenylester (Versuche 11-13)	62
3.3. Oxydationsversuche an 1,1-disubstituierten Hydrazinen (Versuche 14-22)	66
4. Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Tetraphenyl- azo-diphosphonyl (Versuche 23-61)	72
4.1. Tetraphenyl-azo-diphosphonyl (Versuche 23-26)	72
4.2. Cyclo-Additionen (Versuche 27-29)	74
4.3. Additionen protonaktiver Verbindungen (Versuche 30-33) .	77
4.4. Metallierung (Versuch 34)	80
4.5. Umsetzungen mit reaktiven Intermediärprodukten (Versuche 35-39)	81
4.6. Zersetzungsreaktionen (Versuche 40-47)	87
4.7. Molekül-Komplexe mit Hydroxy-Aromaten (Versuche 48-61).	93

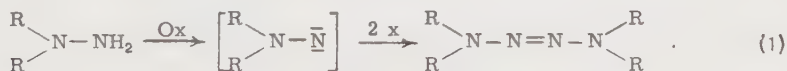
A) Einführung

Die vorliegende Arbeit informiert über zwei voneinander unabhängige Beiträge zur Chemie anorganischer Azo-Verbindungen: "Versuche zur Darstellung anorganischer Tetrazene" und "Reaktionen an der N=N-Doppelbindung in Tetraphenyl-azo-diphosphonyl".

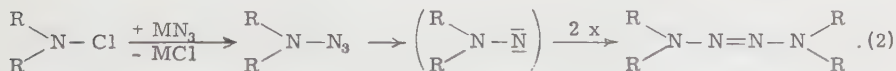
Ketten aus gleichartigen Atomen wirken besonders dort faszinierend, wo Stabilitätsgrenzen erreicht werden. So sind Tetrazene-(2)



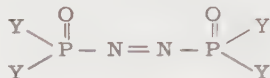
die zusammen mit den Tetrazanen >N-N-N-N< , Tetrazenen-(1) -N=N-N-N< und 1,1-Tetrazdienen $\text{>N}^{\oplus}=\text{N-N=N}^{\ominus}$ zu den bekannten Vierstickstoff-Ketten gehören, gegenüber ihren Zerfallsprodukten Stickstoff und tetrasubstituiertem Hydrazin um 87 kcal/Mol N/N-Bindungsenergie benachteiligt. Erstaunlich ist zudem, daß Tetraalkyl- und Tetraaryl-Tetrazene ($\nu_{\text{Max}} \sim 36000 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu anderen einfach gebauten Azo-Verbindungen, wie Azomethan ($\nu_{\text{Max}} = 29000 \text{ cm}^{-1}$), farblos sind. Welchen Einfluß üben nun anorganische Substituenten auf die thermische Stabilität, das Absorptionsmaximum und andere Eigenschaften dieses interessanten Stickstoff-Systems aus? Versuche zur Darstellung solcher unbekannter anorganischen Tetrazene begannen mit der für organische Tetrazene gebräuchlichen Oxydation 1,1-disubstituierter Hydrazine:



Über die Schwierigkeiten bei der Gewinnung der benötigten Ausgangshydrazine sowie den Verlauf der durchgeführten Oxydationsreaktionen wird im folgenden ersten Teil der Arbeit berichtet. Die Untersuchungen werden von BOCK und KOMPA¹ mit der Ausarbeitung einer eleganteren Tetrazen-Synthese aus N-Halogenaminen und Metallaziden weitergeführt:



Unterdessen war 1960 von BOCK und RUDOLPH ² eine neue Klasse anorganischer Azo-Verbindungen beschrieben worden



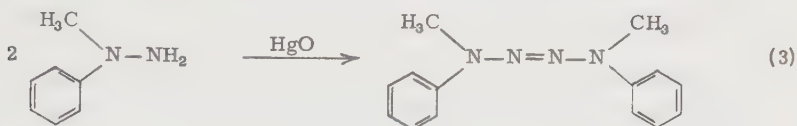
Die erstmals dargestellten Azo-diphosphonsäure-Derivate überraschten durch ihre thermische Stabilität und durch die unerwartete violette Farbe des räumlich so wenig ausgedehnten π -Systems. Neben der Frage nach Zusammenhängen zwischen Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen lag hier besonders ein Vergleich mit dem in seiner Reaktionsfähigkeit einsam thronenden Azo-dicarbon-ester nahe. Über die physikalischen Eigenschaften wie Solvatochromie-Effekte, Dipolmoment, cis/trans-Isomerie und über zahlreiche Reaktionen an der N/N-Doppelbindung des als Modell gewählten Tetraphenyl-azo-diphosphonyls $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}-\text{N}=\text{N}-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird im zweiten Teil der Arbeit berichtet.

B) Beiträge zur Chemie anorganischer
Azo-Verbindungen

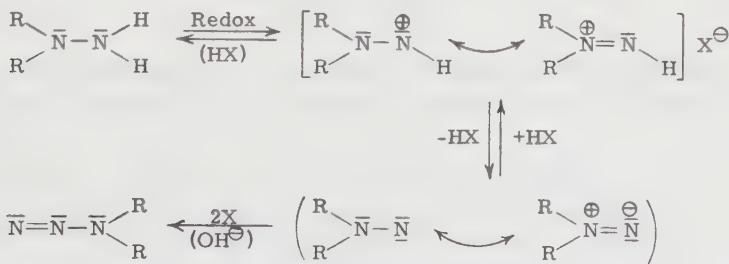
I. Versuche zur Darstellung anorganischer Tetrazene

1. Bekannte Tetrazene und ihre Darstellung

Die Stoffklasse der Tetrazene-(2) $R_2N-N=N-NR_2$ entdeckte E. FISCHER ³, als er im Jahre 1878 bei der Oxydation von 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin mit Quecksilberoxid 1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2) erhielt



In der Folgezeit sind zahlreiche 1.1.4.4-tetrasubstituierte Alkyl- und Aryl-tetrazene ³⁻¹⁵ durch Oxydation der 1.1-disubstituierten Hydrazine gewonnen worden. Als Oxydationsmittel fanden Verwendung: Quecksilberoxid ^{3, 4, 5, 11}, Quecksilber(II)-azetat ¹², Kaliumpermanganat ^{6, 14, 15}, Bleidioxid ⁶, Eisen(III)-chlorid ³, Chinone ^{6, 11} Azo-dicarbonsäure-ester ⁷, Halogene ⁸, Halogenate ^{8, 9} und Persäuren ¹³. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Tetrazen-Synthese aus 1.1-Dialkylhydrazinen in wäßriger Lösung gelang 1957 McBRIDE und KRUSE ^{8, 9}: Bei der Oxydation im sauren Medium entsteht ein Dimethylamino-azen, das durch Proton-Anlagerung stabilisiert wird. Dieses Zwischenprodukt, das als Perchlorat auch in Substanz isoliert wurde ⁸, dimerisiert sich in neutraler oder alkalischer Lösung nach Deprotonierung irreversibel zum Tetrazen:



Die bekannten Tetraalkyl- oder Tetraaryl-Tetrazene sind farblose oder schwach gelb gefärbte ($\nu_{\text{Max}} \sim 36000 \text{ cm}^{-1}$) Flüssigkeiten oder Festkörper, die als starke Basen Salze ¹¹ bilden und thermisch oder hydrolytisch unter Stickstoff-Abspaltung zu Tetraalkyl-hydrazinen oder Aldehyden und primären und sekundären Aminen zerfallen ^{16, 17}.

In Analogie zu den bekannten Alkyl- und Aryl-tetrazenen war die Darstellung anorganisch substituierter Tetrazene $X_2N-N=N-NX_2$ mit z.B. $X = R'_2PO$ oder $R'SO_2$ beabsichtigt. Die als Ausgangsverbindungen benötigten anorganischen 1.1-Hydrazine waren mit Ausnahme von 1.1-Hydrazin-di(kaliumsulfonat) $(KO_3S)_2N-NH_2$ ¹⁸ jedoch unbekannt, weshalb wir mit Versuchen zu ihrer Gewinnung begannen.

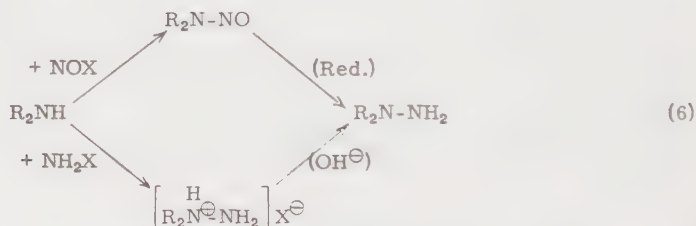
2. Die Darstellung anorganischer 1.1-disubstituierter Hydrazine

2.1 Literaturübersicht

Zur Darstellung 1.1-disubstituierter Hydrazine finden sich in der Literatur zwei allgemeine Prinzipien beschrieben: Die Alkylierung von Hydrazin und Hydrazin-Derivaten (a):

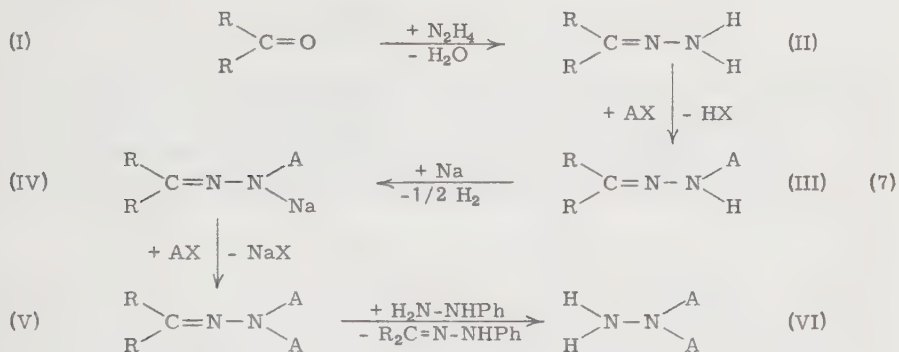


und die Stickstoffketten-Verlängerung sekundärer Amine (b) durch Nitrosierung und Reduktion oder durch Einwirkung von Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure:



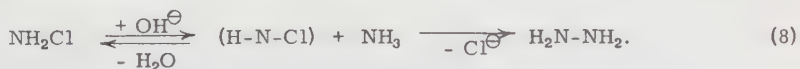
(a) Bei sterisch ungehinderter Reaktion am Hydrazinmolekül wird die Eintrittsstelle eines elektrophilen Zweitsubstituenten bestimmt durch die Basizitätsänderung am erstsubstituierten Stickstoffatom¹⁹. So führt die Reaktion von Hydrazin mit überschüssigem Alkylhalogenid stets zu 1.1.1-Trialkyl-hydrazinium-salzen $[R_3N^{\oplus}-NH_2] X^\ominus$. Werden dagegen Substituenten in das Hydrazinmolekül eingeführt, die induktiv oder mesomer die Basizität des erstsubstituierten Stickstoffes erniedrigen, dann ergibt die weitere Substitution das 1.2-disubstituierte Hydrazin. Während somit 1.2-disubstituierte Hydrazine $XHN-NHX$ mit elektronensaugenden Liganden X direkt aus Hydrazin und dem entsprechenden Säurechlorid zugänglich sind, muß zur Darstellung der isomeren 1.1-disubstituierten Hydrazine X_2N-NH_2 die bevorzugte Reaktion am unsubstituierten Nachbarstickstoff verhindert werden.

Die mehrstufige Synthese über Schiff-Basen nimmt folgenden Weg:



Sie beruht darauf, daß Schiff-Basen $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NHA}$ (III) wegen der Basizitätserniedrigung am A-substituierten Stickstoff Pseudosäuren sind, deren Wasserstoff sich durch Alkalimetalle ersetzen läßt (III→IV). Die durch Übergang in die korrespondierende Base erhöhte Elektronendichte am Stickstoff erlaubt die elektrophile Substitution durch eine zweite Acylhalogenid-Molekel (IV→V). Abschließende Umsetzung des disubstituierten Hydrazons mit einer stärkeren Stickstoffbase wie Phenylhydrazin liefert das 1.1-Diacyl-hydrazin (VI). Auf diesem Wege stellten DIELS und BORGWARD²⁰ erstmals Hydrazin-1.1-dicarbonsäureester $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{COOR})_2$ dar.

(b) Die Darstellung von 1.1-Dialkyl- und 1.1-Diaryl-hydrazinen erfolgt vorteilhaft und in Ausbeuten bis 90 % durch Nitrosierung des entsprechenden Amins und anschließende Reduktion des Nitrosoamins²¹ nach Gleichung (6). Eine weitere Methode zur Verlängerung der Stickstoffkette von Aminen geht aus von der RASCHIG-Synthese des Hydrazins, die nach einem (Mehrzentren)-Azen-Mechanismus verlaufen dürfte

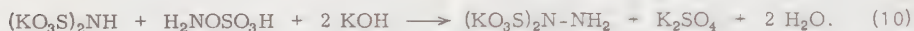


AUDRIETH und Mitarbeiter²¹ sowie OMIETANSKI und SISLER²² konnten diese Synthese mit guten Ausbeuten auf die stärker basischen Alkylamine ausdehnen. SOMMER, SCHULZ und NASSAU²³, GEVER und HAYES²⁴ sowie GÖSL und MEUWSEN²⁵ verwendeten als Azen-Generator Hydroxylamin-O-sulfonsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$, die nach WANNAGAT und PFEIFFENSCHNEIDER²⁶ als Zwitterion $\text{H}_3\text{N}^\oplus-\text{O}-\text{SO}_3^\ominus$

stabilisiert ist. Die Ausbeuten von 60 bis 100% der nach dem allgemeinen Schema



ablaufenden Reaktion zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Basizität des Amins ²²; so wird der Pyridin-Stickstoff von Hydroxylamin-O-sulfonsäure nur noch in 40proz. Ausbeute aminiert ²⁵. Immerhin gewannen MEUWSEN und TISCHER ¹⁸ 1.1-Hydrazin-di(kaliumsulfonat) $H_2N-N(SO_3K)_2$ nach Gleichung (10) in 50proz. Ausbeute:

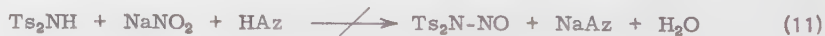


Die gesuchten anorganischen 1.1-Diacyl-hydrazine sind somit wegen der Basizitätserniedrigung am erstsubstituierten Stickstoffatom des Hydrazinmoleküls durch Direkt-Acylierung nicht zugänglich. Die umständliche fünfstufige Synthese über Schiff-Basen liefert nur geringe Gesamtausbeuten. Aussichtsreicher erschienen demgegenüber Versuche zur Stickstoffketten-Verlängerung entsprechender disubstituierter Amine, wenn auch die geringe Basizität solcher Verbindungen ebenfalls mäßige Ausbeuten erwarten ließ.

2.2 Umsetzungen zur Stickstoffketten-Verlängerung anorganischer Amine

Das Ergebnis der Umsetzung von anorganischen disubstituierten Aminen A_2NH ($A = H_3C-SO_2-$, $H_3C-C_6H_4-SO_2-$, $NC-$) mit Nitriten (a), Chloramin (b) oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure (c) sei vorweggenommen. Eine Verlängerung des Stickstoff-Gerüsts konnet - mit Ausnahme der bekannten Reaktion von Imido-disulfonat $(KO_3S)_2NH$ mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure ¹⁸ - in keinem weiteren Fall erzielt werden; die Ausgangsverbindungen wurden unverändert zurückerhalten. Aus diesem Grunde werden nachfolgend nur wenige repräsentative Versuche angeführt:

(a) In Analogie zur Darstellung von N-Methyl-N-nitroso-tosylamin ²⁷ $H_3C-C_6H_4-SO_2-N(CH_3)-NO$ wurden Ditosylamin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung im Molverhältnis 1:1.2 zur Reaktion gebracht (Versuch 1). Der nach Abziehen des Lösungsmittels in 70proz. Ausbeute erhaltene Rückstand war unverändertes Ditosylamin; eine Reaktion nach der Gleichung (11)



hatte nicht stattgefunden. Auch eine Umsetzung mit Isoamylnitrit in Methanol (Versuch 2):

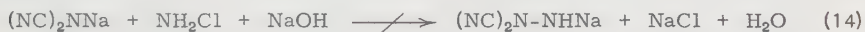


führte nicht zum gesuchten Ditosyl-nitrosamin.

(b) Ditosylamin wurde in alkalischer Lösung bei 0°C und unter Zusatz von Gelatine mit Chloramin umgesetzt (Versuch 3):

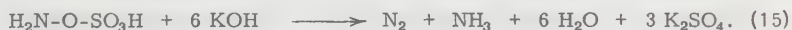


Beim Ansäuern der Reaktionslösung fiel das eingesetzte Ditosylamin zu 74 % wieder aus. In analoger Weise wurde Natrium-dicyanamid mit Chloramin zur Reaktion gebracht (Versuch 4):

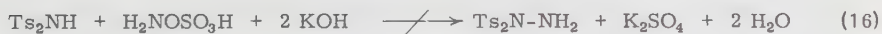


und die Reaktionslösung auf verschiedenen Wegen aufgearbeitet: Ein schwerlösliches Oxalat ließ sich nicht isolieren; Eindampfen ergab unverändertes Natrium-dicyanamid; eine bromatometrische Titration schloß auch die spurenweise Bildung der gewünschten Hydrazin-Verbindung aus.

(c) Zunächst wurde als Modellreaktion für die beabsichtigten Umsetzungen von Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Disulfonamiden die von MEUWSEN und TISCHER¹⁸ beschriebene Überführung von Amin-di(kaliumsulfonat) $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{NH}$ in 1.1-Hydrazin-di(kaliumsulfonat) $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N-NH}_2$ nachgearbeitet (Versuch 5): Die Reaktion nach Gleichung (10) verlief bei 0°C mit 46proz. Ausbeute (Literaturwert 50 %). Gasentwicklung während der Reaktion resultiert aus teilweiser Zersetzung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure:



Die Übertragung der Umsetzung nach den Vorschriften von MEUWSEN und TISCHER¹⁸ auf Ditosylamin gelang nicht (Versuch 6):



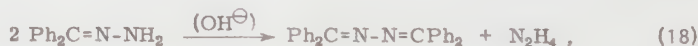
73 % des eingesetzten Ditosylamins gewannen wir als in Wasser schwerlösliches Kaliumsalz zurück, doch blieb auch eine homogene Reaktion in saurer Lösung mit Natriumhydroxid-Unterschuß (Versuch 7) erfolglos: Nach Zugabe von wei-

terem Natriumhydroxid und Einengen der Lösung erhielten wir das Natriumsalz des Ditosylamins Ts_2NNa . Steigerung der Reaktionstemperatur auf 100°C (Versuch 8) ergab als Hydrolyseprodukt des Ditosylamins Monotosylamin TsNH_2 . Da GEVER und HAYES ²⁴ einen mehrfachen Aminüberschuß als ausbeutefordernd beschreiben, wurde ein ergebnisloser Ansatz im Molverhältnis Ditosylamin : Hydroxylamin-O-sulfonsäure = 3 : 1 durchgeführt (Versuch 9) und in einem weiteren Versuch das stärker basische Dimesylamin $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure umgesetzt; unter den Bedingungen von MEUWSEN und TISCHER ¹⁸ (Versuch 10) entstand jedoch wiederum nur das entsprechende Kaliumsalz $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NK}$.

2.3 Versuche zur Darstellung von 1.1-Diacyl-hydrazinen über Hydrazone

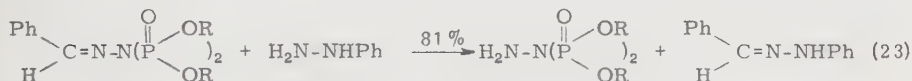
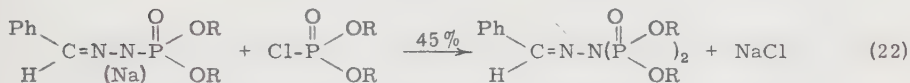
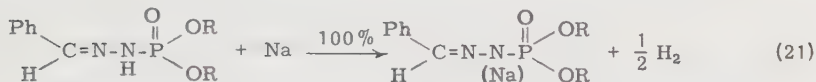
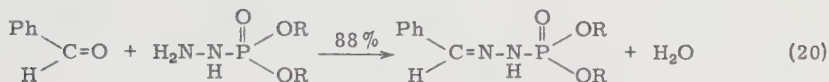
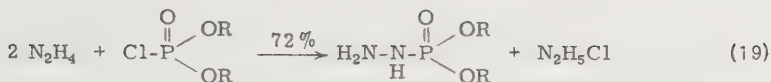
Versuche zur Darstellung von 1.1-Diacyl-hydrazinen $\text{X}_2\text{N}-\text{NH}_2$ durch Kettenverlängerung der entsprechenden Diacyl-amine mittels Nitrosierung, Einwirkung von Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure (S.6) waren ohne Erfolg geblieben; weitere Untersuchungen galten nun dem DIELS-BORGWARD-Schema nach Gleichung (7), mit $\text{X} = \text{R}-\text{SO}_2-$ und $\text{R}_2\text{PO}-$ als Substituenten.

Die Einführung zweier Tosyl- oder Mesyl-Reste am endständigen Stickstoffatom von Hydrazonen scheiterte jedoch an der unzureichenden Stabilität der Hydrazone: so zersetzte sich das Natrium-Salz des Mono-tosyl-benzalhydrazons $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{Na})-\text{Ts}$ bei der thermischen Beanspruchung unter den Reaktionsbedingungen der weiteren Tosylierung. Aus Benzophenonhydrazon bildet sich bei der Schotten-Baumann-Reaktion mit Mesylchlorid in 72proz. Ausbeute Tetraphenylketazin ²⁸:



wogegen unter gleichen Bedingungen aus Ammoniumchlorid und Mesylchlorid in 90proz. Ausbeute Dimesylamin $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ entsteht ^{28, 29}.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Sulfonylhalogeniden RSO_2Cl gelang schließlich die Darstellung des unbekannten Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylesters $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{PO}(\text{OR})_2)_2$ über die folgenden fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 23 % (Versuche 11-13):



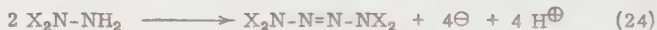
Die einzelnen Reaktionsschritte verlaufen unter folgenden Bedingungen:

Der nach EPHRAIM und SACKHEIM³⁰ aus Hydrazin und Phosphonsäurediphenylester-chlorid nach Gleichung (19) in 72proz. Ausbeute zugängliche Hydrazinphosphonsäure-diphenylester wird im Molverhältnis 1 : 1 mit Benzaldehyd in Äthanol (Versuch 11) erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung fällt nach Einengen und Abkühlen der Benzalhydrazonphosphonsäure-diphenylester (Gleichung 20) in 88proz. Ausbeute aus. Die Reaktionsstufe nach Gleichung (21) gelingt nicht mit Natriumäthylat; mit Natrium-Metall entsteht dagegen quantitativ das gewünschte Natrium-Salz des Hydrazons (Versuch 12), das mit Phosphonsäurediphenylester-chlorid exotherm reagiert. Nach Abnutschen des quantitativ gebildeten Natriumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein hochviskoser Sirup, der zunächst allen Kristallisationsversuchen widerstand (Versuch 12/I), die versuchte Hochvakuumdestillation ergab lediglich Zersetzungsprodukte. Bei einer Wiederholung der Umsetzung (Versuch 12/II) wurde die stark exotherme Reaktion durch Kühlung gemäßigt. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Sirup kristallisierte langsam der gesuchte Benzalhydrazon-diphosphonsäure-tetraphenylester aus; die Gesamtausbeute betrug nach Aufarbeitung

der Mutterlaugen 45 %. In weiteren Ansätzen (Versuche 12/III und 12/IV) wurden zur Isolierung Äthanol-Petroläther-Gemische verwendet; die Produktausbeuten lagen mit 39 % jedoch niedriger. Die Umsetzung des Benzalhydrazon-diphosphonsäure-tetraphenylesters mit Phenylhydrazin nach Gleichung (23) erfolgte zunächst im Molverhältnis 1 : 1 mit dem sirupösen Reaktionsprodukt aus Versuch 12/I (Versuch 13/I). Aus der Reaktionslösung kristallisierten zwar 80 % d.Th. des Benzalphenylhydrazons aus; Einengen der Mutterlauge lieferte jedoch lediglich ein rotes Öl. Kristalliner Benzalhydrazon-diphosphonsäure-tetraphenylester ergibt dagegen mit äquimolaren Mengen Phenylhydrazin in Benzol in 60proz. Ausbeute Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester (Versuch 13/II). Die Ausbeute wird nach (Versuch 13/III) durch 20proz. Phenylhydrazin-Überschuß und Umkristallisation aus 80proz. Äthanol auf 89 % verbessert.

3. Oxydationsversuche an anorganischen 1.1-disubstituierten Hydrazinen

Für Versuche zur Darstellung unbekannter anorganischer Tetrazene $X_2N=N=N-NX_2$ durch Oxydation der entsprechenden 1.1-disubstituierten Hydrazine:

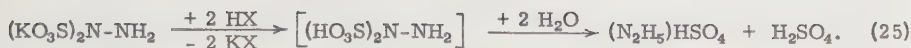


standen somit das von MEUWSEN und TISCHER ¹⁸ erhaltene 1.1-Hydrazindi(kaliumsulfonat) $(KO_3S)_2N-NH_2$ sowie der erstmalig in dieser Arbeit beschriebene Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester $(C_6H_5O)_2PO)_2N-NH_2$ zur Verfügung. Weitere anorganische 1.1-disubstituierte Hydrazine sind nicht bekannt.

Zunächst wurden mit 1.1-Dimethylhydrazin in Modellreaktionen verschiedene, in der Literatur beschriebene Oxydationsverfahren (vgl. I 1., S.3) nachgearbeitet; dabei ergab z.B. die Umsetzung mit Quecksilberoxid nach FISCHER ^{3,4} 1.1.4.4-Tetramethyl-tetrazen-(2) $(CH_3)_2N=N=N-N(CH_3)_2$ in 60proz. Ausbeute, während die Oxydation nach McBRIDE und KRUSE ⁸ durch Brom in ätherischer Lösung mit Pyridin als Bromwasserstoff-Akzeptor bei drei verschiedenen Ansätzen nur 14 %, 12 % und 24 % Ausbeute an Tetramethyl-tetrazen erzielte ²⁸.

3.1 Oxydationsversuche an Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat)

Alle Umsetzungen mit Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) $(KO_3S)_2N-NH_2$ müssen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der freien Säure stets in alkalischer oder in neutraler Lösung vorgenommen werden;



Dabei schränkten Vorversuche die Anzahl geeigneter Oxydationsmethoden stark ein: Die in Wasser eingesetzten Proben reagierten nach beendeter Redox-Reaktion meist sauer; in organischen Lösungsmitteln ließ sich meist keine Reaktion erkennen. Die Oxydation von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) unter mehrfach variierten Reaktionsbedingungen ist in den Versuchen 14-19 beschrieben:

Die Umsetzung mit Quecksilberoxid in Wasser (Versuch 14):



verlief unter erkennbarer Gasentwicklung. Nach 90 Minuten Reaktionsdauer wurde die sauer reagierende Reaktionslösung vom ausgeschiedenen Quecksilber abzentrifugiert. Versetzen mit Aceton ergab ein stickstofffreies Pulver, Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum ein Reaktionsprodukt mit nur 3.70 % N (ber. für $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ 10.52 % N). Bei der Wiederholung der Umsetzung in alkalischer Lösung (Versuch 15) erforderte die Aufrechterhaltung eines p_H -Wertes 7 mehrmals Kaliumhydroxid-Zugaben. Nach einstündiger Reaktionsdauer begann die Gasentwicklung; nach 22 Stunden wurde vom abgeschiedenen Quecksilber abzentrifugiert. Versetzen der Lösung mit Aceton oder Äthanol ergab Niederschläge mit 2.17 % und 2.68 % N.

Bei Umsetzung in siedendem Pyridin (Versuch 16) trat Reaktion - erkennbar an der Graufärbung des Quecksilberoxids - erst nach Zusatz von Wasser ein. Die Versuche 17/I-III wurden zur Bestimmung der entwickelten Gasmenge mehrfach in der Hochvakuum-Apparatur vorgenommen, und es wurde übereinstimmend $\frac{2}{3}$ - $\frac{3}{4}$ des Hydrazin-Stickstoffes gasförmig erhalten. Ein definiertes Reaktionsprodukt ließ sich trotz verschiedener Aufarbeitungsmethoden nicht fassen. Bei Ersatz von Pyridin durch Ammoniak entwickelten sich ebenfalls 76 % des Hydrazin-Stickstoffes (Versuch 18). Eine weitere Umsetzung fand schließlich mit Brom in wasserfreiem Pyridin (Versuch 19) statt; hier war auch bei 90stündiger Reaktionsdauer in der Hochvakuum-Apparatur keine Stickstoff-Entwicklung zu beobachten, das Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) wurde nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Die Untersuchungen wurden abgebrochen, da Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) $(\text{KO}_3\text{S})_2\text{N}-\text{NH}_2$ als Ausgangsprodukt für eine Oxydation zum entsprechenden Tetrazen folgende Nachteile aufweist: Die Verbindung und das zu erwartende Tetrazen

sind in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche Kalium-Salze, was eine Aufarbeitung der Reaktionslösung außerordentlich erschwert. Im sauren Medium liegen zudem die unbeständigen freien Säuren vor. Die durchgeführten Versuche erwiesen, daß das Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) in wasserfreien organischen Reaktionsmedien unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht angegriffen wird. Bei Gegenwart von Wasser entwickeln sich unter oxydativer Zersetzung $\frac{2}{3}$ - $\frac{3}{4}$ des eingesetzten Hydrazin-Stickstoffes, ein Sachverhalt, den Reaktionen nach Art der Gleichung (27) verstehen ließen.

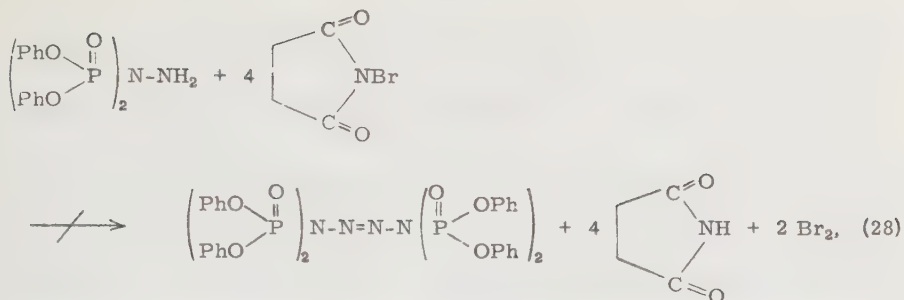


3.2 Oxydationsversuche an 1.1-Hydrazin-diphosphonsäure-tetraphenylester

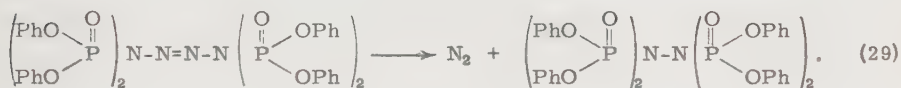
Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester $((\text{PhO})_2\text{PO})_2\text{N-NH}_2$ löst sich im Gegensatz zu Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) in organischen Lösungsmitteln. Doch schränkten bereits qualitative Vorversuche die Auswahl geeigneter Oxydationsmethoden stark ein; so reagierten nicht: Quecksilberoxid in Chloroform, Jod in Äther, Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Chloranil in Benzol. Selendioxid in Dioxan. Brom in Pyridin führte zu stürmischer Gasentwicklung, desgleichen die Einwirkung von N-Bromsuccinimid in Pyridin als Lösungsmittel. Erfolgsversprechend schien dagegen die Oxydation mit N-Bromsuccinimid in Methylenchlorid, bei der nur eine schwache Gasentwicklung zu beobachten war.

Die Oxidation mit N-Bromsuccinimid wurde dreimal wiederholt und übereinstimmend 54 %, 57 % und 59 % Mol des eingesetzten Hydrazinstickstoffes gasvolumetrisch bestimmt (Versuche 20/I-III). Das bei der Reaktion gebildete Brom wurde entweder mit Natriumthiosulfat-Lösung reduziert oder mit dem Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Aus den hinterbleibenden oligen Reaktionsprodukten konnte lediglich das bei der Reaktion nach Gleichung (26) entstandene Succinimid isoliert werden. Zum gleichen Ergebnis führten Umsetzungen unter Zusatz von Pyridin (Versuch 21) oder Ammoniumcarbonat (Versuch 22). Die entwickelten Stickstoffmengen betrugen 35.2 % Mol (Versuch 21; unvollständige Reaktion) und 49.8 % Mol (Versuch 22). Die Isolierung definierter stickstoffhaltiger Reaktionsprodukte gelang auch bei diesen Versuchen nicht; die hinterbleibenden zähen Öle waren weder destillierbar noch zur Kristallisation zu bringen.

Die Oxydation von Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester führt somit unter den Reaktionsbedingungen nicht zum gesuchten Tetrazen:



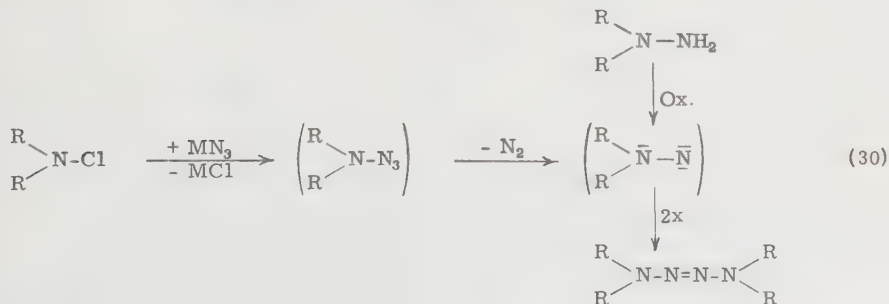
sondern unter Abspaltung von 50 % Mol Stickstoff zu Folgeprodukten, darunter vermutlich auch zum tetrasubstituierten Hydrazin



Der erwartete Hydrazin-tetraphosphonsäure-oktaphenylester konnte jedoch nicht isoliert werden; für seine Bildung spricht der Stickstoffgehalt der Reaktionsrückstände (vgl. Versuch 20/II: gef. 3.57 % N, ber. 2.97 % N).

4. Ausblick

Insgesamt scheint die Darstellung anorganischer Tetrazenen auf der klassischen Route über 1.1-disubstituierte Hydrazine mühsam und - nach vorliegender Arbeit - nicht beliebig übertragbar. Aus diesem Grunde wurde unterdessen mit Versuchen zur Ausarbeitung neuer Tetrazen-Synthesen unter Umgehung der 1.1-Hydrazin-Stufe begonnen. Das von Mc BRIDE und KRUSE⁸⁻¹⁰ als instabiles Zwischenprodukt bei der Hydrazin-Oxydation postulierte Dialkylamino-azen $\text{R}_2\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}$ versuchten BOCK und KOMPA¹ auf folgendem Weg zu erreichen:



und damit eine neue Tetrazen-Synthese nach der Brutto-Gleichung



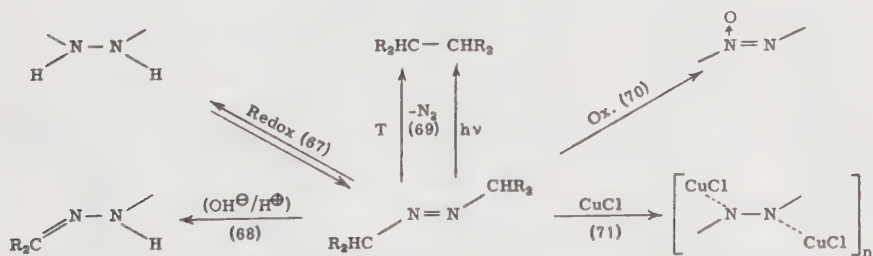
aufzufinden. Nach mehrtägigem Rühren von N-Chlor-dimethylamin mit Natrium-azid in inerten Lösungsmitteln ließ sich das als instabiles Zwischenprodukt vermutete Dimethylamin-azid in 25proz. Ausbeute isolieren. Die Brisanz dieser ersten Verbindung mit zweifach ungesättigter Vierstickstoff-Kette verlangt nach einer - schwierigen und bislang ungelösten - präparativen Handhabung in Lösung. Ob bei einer kontrollierten Zersetzung der Dialkylaminazide Tetraalkyltetrazene-(2) entstehen, ist daher noch offen.

II. Reaktionen an der N=N-Doppelbindung in Tetraphenyl-azo-diphosponyl

1. Bekannte Reaktionen an N=N-Doppelbindungen

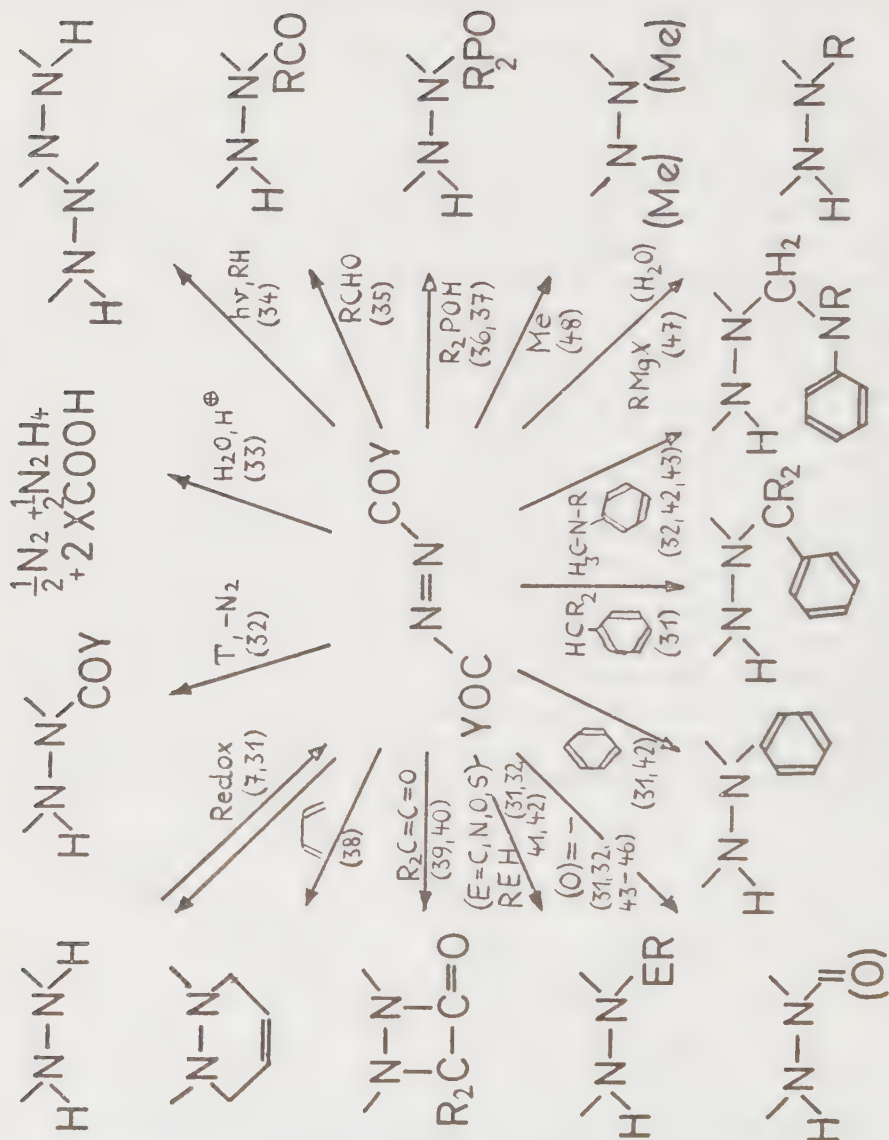
Bekannte Reaktionen an der N=N-Doppelbindung repräsentativer Azo-Verbindungen finden sich in einer Vielzahl "klassischer" Veröffentlichungen niedergelegt. Die Fülle der Einzeltatsachen verlangt nach einer Ordnung, für die sich Substituenten-Effekte und Reaktionsmechanismen anbieten. Anhand einer groben Klassifizierung nach Carbonyl-, Aryl- und Alkyl-Substituenten (Formelbilder 32-34) sei zunächst das präparative Material ausgebreitet.

Könige unter den Azo-Verbindungen sind die Azo-dicarbonyle $Y-CO-N=N-CO-Y$, deren vielfältiges Reaktionsvermögen³¹⁻⁴⁸ in (32) (S. 16) vereinfacht wiedergegeben wird. Der anschließenden Diskussion bewiesener polarer und radikalischer Reaktionsmechanismen bleibt die weitere Differenzierung von Additionen so verschiedener Verbindungstypen vorbehalten. Demgegenüber unterscheiden sich in (33) (S. 17) enthaltene Azobenzol-Reaktionen⁴⁹⁻⁶² durch das Fehlen polarer Additionen (mit geringem Energieaufwand?) protonaktiver Verbindungen; gemischte Aryl-azo-carbonyle $Ar-N=N-COY$ beziehen in ihrer Reaktionsfähigkeit^{47, 63-66} eine Mittelstellung. Bei Azobenzol sind zusätzlich Reaktionen unter Einbeziehung der ortho-Kernpositionen möglich^{61, 62}; unbeschriebene thermische und hydrolytische Zersetzung verweist auf die besondere Stabilität dieses "aromatischen" Azo-Systems mit $K_{p760} = 297^{\circ}C$. Die geringe Zahl der an Azo-alkanen $R-N=N-R$ aufgefundenen Reaktionen⁶⁷⁻⁷¹ - vgl. (34) - läßt schließlich mit Vorbehalt auf eine geringere Reaktivität solcher nicht-konjugierten Azo-Systeme schließen.

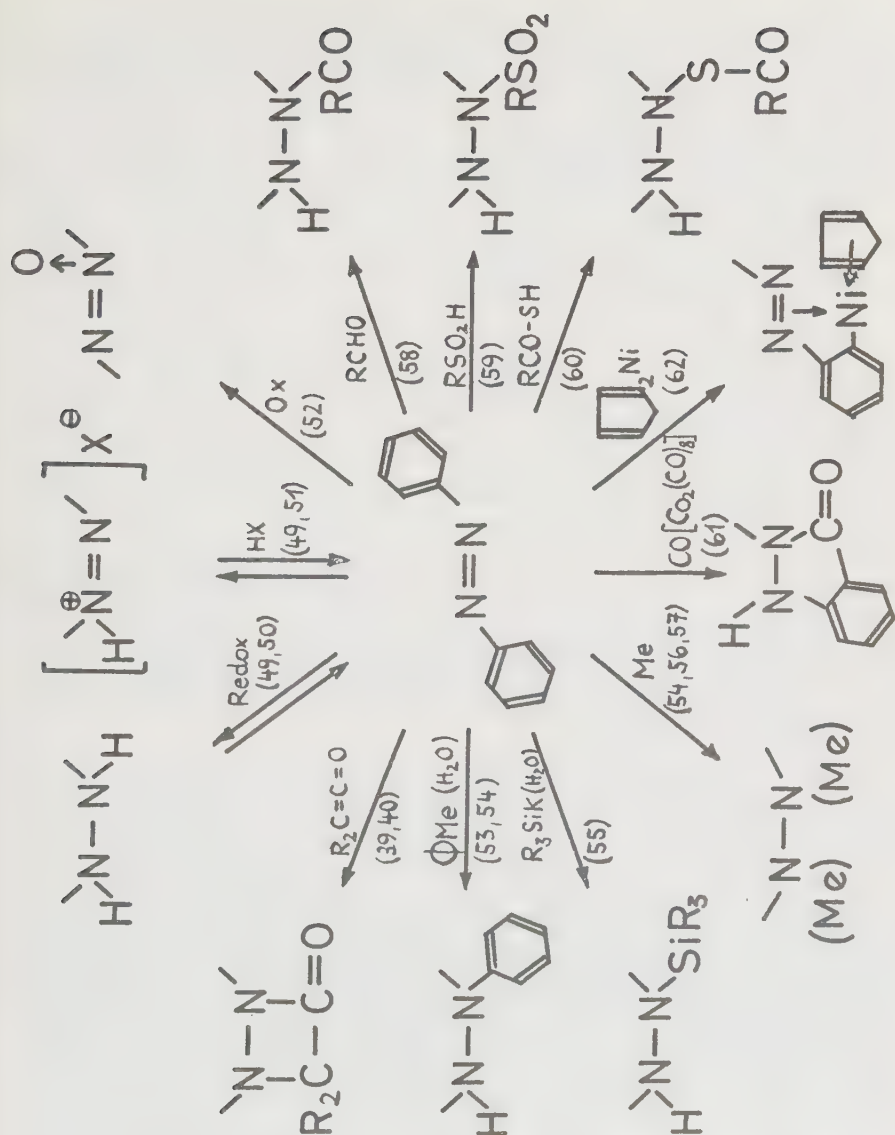


(34) Bekannte Reaktionen von Azoalkanen (in Klammern Literaturzitate; nicht in Reaktionen eingehende Alkylreste fehlen).

Zu einer vollständigen, hier angedeuteten Theorie der Substituenten-Effekte bei Azo-Verbindungen fehlen in der Literatur jedoch ergänzende physikalische Messungen sowie weitere gezielte Experimente.



- (32) Bekannte Reaktionen von Azo-dicarbonyl-Verbindungen (Zahlen in Klammern bezeichnen Literaturzitate; der Übersichtlichkeit halber fehlen die COY-Gruppen in allen Reaktionsprodukten).



(33) Bekannte Azobenzol-Reaktionen (Zahlen in Klammern bezeichnen Literaturzitate; nicht in Reaktionen eingehende Phenylkerne sind zur besseren Übersicht weggelassen).

Für Reaktionen an der N=N-Doppelbindung der Azo-dicarbonyle (Formelschema (32), S. 16) finden sich vorwiegend folgende drei Reaktionsmechanismen diskutiert ^{31,32,72}:

(a) Basenkatalysierte nukleophile Additionen



(b) Säurekatalysierte elektrophile Substitutionen



(c) Radikalketten-Substitutionen



(a) regelt nach Gleichung (35) die Addition nahezu aller protonaktiver Reagenzien an die N=N-Doppelbindung, (b) erklärt die aromatische Substitution mit $\text{Y} = \text{Ar}$ in Gleichung (36) und (c) gibt schließlich den Angriff auf die in Allylstellung reaktiven CH-Verbindungen oder den ebenfalls nach (37) verlaufenden Dimethylanilin-Typ ³¹ wieder.

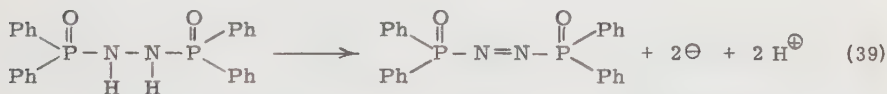
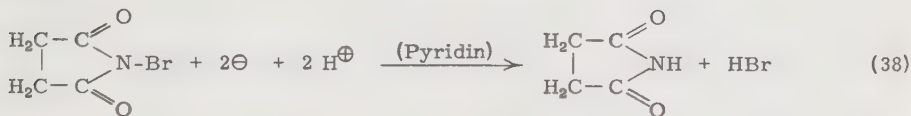
Zeigen anorganische Azo-Verbindungen $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ analoge Reaktionen? Die bislang bekannten anorganischen Azo-Verbindungen ², wie Diimin ($\text{X} = \text{H}$) und Kalium-azo-disulfonat ($\text{X} = \text{SO}_3\text{K}$) - unbeständig - oder wie Difluordiazin ($\text{X} = \text{F}$) und unterdisalpetrige Säure ($\text{X} = \text{OH}$) - schlecht zugänglich - ließen diese Frage offen. Erst in der von BOCK und RUDOLPH ² entdeckten Klasse der Azo-diphosphonsäure-Derivate ($\text{X} = \text{POY}_2$) liegen hinreichend stabile und ohne Aufwand darstellbare Untersuchungsobjekte vor. Im folgenden werden anhand spektroskopischer Daten und Dipolmessungen zunächst physikalische Eigenschaften des wegen seiner Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln als Modellschubstanz ausgewählten Tetraphenyl-azo-diphosphonyls diskutiert. Danach ist von zahlreichen Analogreaktionen zu Azodicarbonylen ($\text{X} = \text{COY}$) die Rede, und abschließend wird über neuartige Molekül-Komplexe mit Dihydroxy-Aromaten berichtet, die durch den Nuancenreichtum ihrer leuchtend roten Farben beeindruckten.

2. Darstellung und Eigenschaften von Tetra-phenyl-azo-diphosphonyl

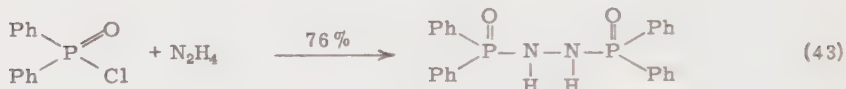
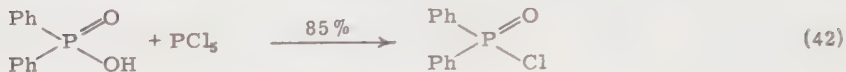
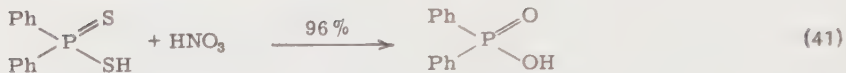
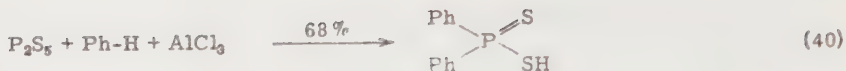
2.1 Die Oxydation von Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl

Bei manchen Diphosphonyl-hydrazinen $Y_2PO-NH-NH-POY_2$ scheiterten bekannte Oxydationsmethoden an der Hydrolyseempfindlichkeit der darzustellenden Azo-Verbindungen ^{2,73,74}. Das schließlich aufgefundene elegante Verfahren, Hydrazin-Verbindungen mit N-Bromsuccinimid in inerten Lösungsmitteln zu oxydieren ⁷³, bewährte sich auch bei der Darstellung des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls.

N-Bromsuccinimid wird in der organischen Chemie vorwiegend zur Bromierung in Allylstellung verwendet, bekannte Oxydationsreaktionen wurden mehrfach referiert ^{75,76}. Mit Hydrazo-Verbindungen entstehen als Reduktionsprodukte elementares Brom sowie Succinimid ^{73,74}, bei Zugabe von Pyridin wird das (+1)-wertige Brom des N-Bromsuccinimids bis zur (-1)Stufe des Bromwasserstoffs reduziert. Die nach den Gleichungen (38) und (39) ablaufende Darstellung des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls



konnte durch Oxydation unterhalb 0°C in Chloroform als Lösungsmittel bis zu einer Ausbeute von 88 % d.Th., bezogen auf das Ausgangshydrazin, gesteigert werden (Versuch 24). Das Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl wird in 42proz. Gesamtausbeute über eine vierstufige Synthese erhalten (vgl. S. 55 und Versuch 23);



2.2 Absorptionsspektrum und Solvatochromie-Untersuchungen

Tetraphenyl-azo-diphosphonyl ist tiefviolett. Die unerwartete und im Vergleich mit anderen Azo-Verbindungen (Ph-N=N-Ph : $\nu_M = 22750 \text{ cm}^{-1}$, ROOC-N=N-COOR : 24750 cm^{-1}) erstaunliche Farbe entstammt dem weit ins sichtbare Gebiet verschobenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ⁷⁷ ($\text{Ph}_2\text{PO-N=N-POPh}_2$: $\nu_M = 17700 \text{ cm}^{-1}$). Läßt nun ein Vergleich der Absorptionsspektren ⁴⁾ dieser Azo-Verbindungen Rückschlüsse auf ihr reaktives Verhalten zu?

Den in Abb. 1 (S. 21) gezeigten Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ist zu entnehmen: Neben den in ihrer Intensität abgestuften $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (Oszillatorstärken $f (\cdot 10^{-4})$: Ph-N=N-Ph 100, ROOC-N=N-COOR 7.1, $\text{Ph}_2\text{PO-N=N-POPh}_2$ 3.5) finden sich $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bei Azobenzol ($\nu_M = 31500$, $f = 3600 \cdot 10^{-4}$) und Tetraphenyl-azo-diphosphonyl ($\nu_M = 39400$, $f = 4000 \cdot 10^{-4}$); daß hier möglicherweise ebenfalls ein $\pi \rightarrow \pi^*$ - und kein $^1\text{L}_b$ -Übergang der Phenylkerne ($\nu_M \sim 39000 \text{ cm}^{-1}$, $f \sim 10 \cdot 10^{-4}$) vorliegt, legt die Absorption des Tetrakis-dimethylamino-azo-diphosphonyls $(\text{R}_2\text{N})_2\text{PO-N=N-PO-NR}_2$ ⁷³ bei 34950 cm^{-1} mit $f = 560 \cdot 10^{-4}$ nahe. Dagegen besitzt der Azodicarbonester bis 48000 cm^{-1} kein weiteres Maximum! Vorstehender Sachverhalt ist mit in kcal/Mol umgerechneten Absorptionsenergien von dem als Bezugspunkt (Scheibesche Regel) gewählten 1. Anregungszustand in Abb. 2 aufgetragen.

⁴⁾ Die Absorptionsspektren sind - sofern nicht anders gekennzeichnet - in 1,4-Dioxan vermessen.

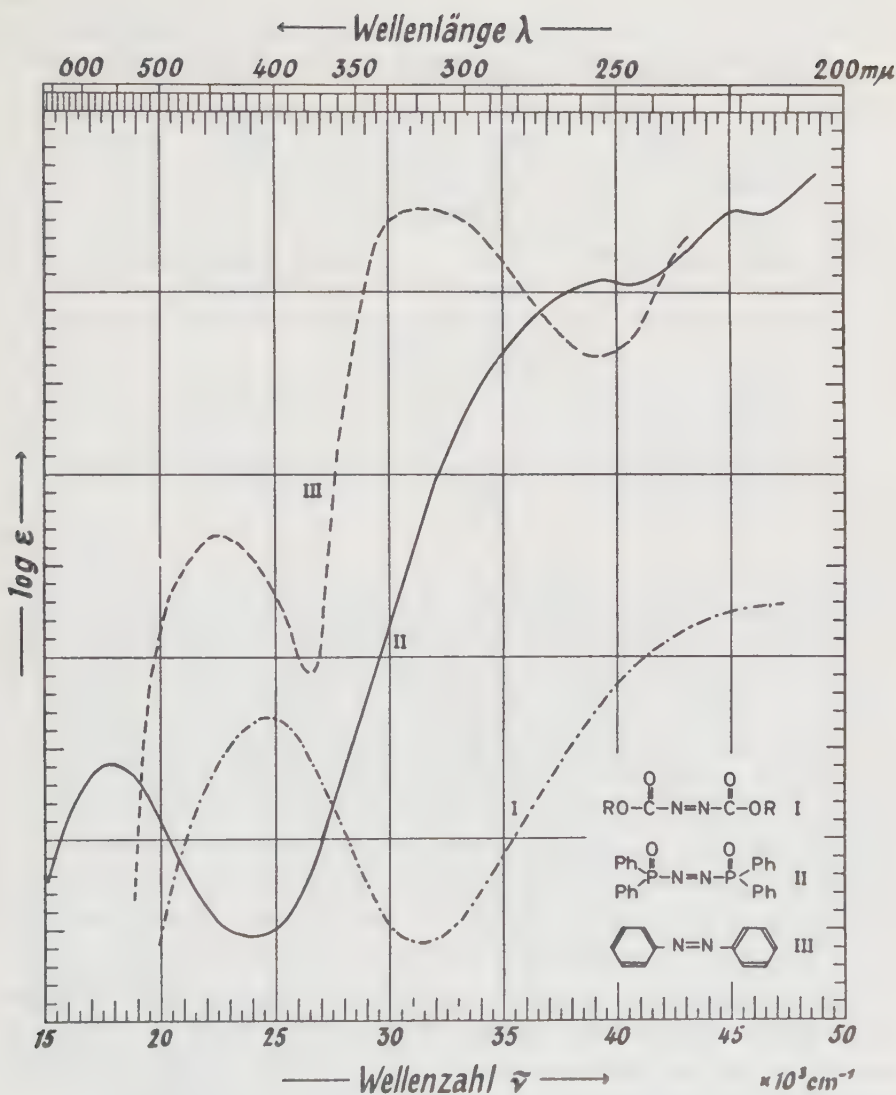


Abb. 1 Elektronenspektrum von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl, Azobenzol und Azo-dicarbonsäureester (in 1.4-Dioxan).

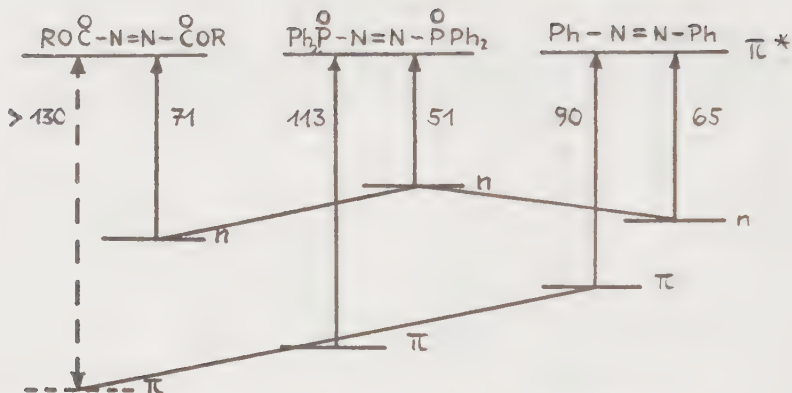


Abb. 2 Anregungsenergien der $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Azo-dicarbonester, Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Azobenzol (in kcal/Mol).

Auffällig ist der nach diesem Schema geringe Abstand zwischen n - und oberem π -Niveau bei Azobenzol (~ 25 kcal/Mol). Wesentlich für eine Aussage über die Reaktivität wäre nun ein Vergleich mit den bei Reaktion an der $\text{N}=\text{N}$ -Bindung entstehenden Hydrazo-Verbindungen, deren verbleibende Konjugationssysteme $-\text{NH}-\text{CO}-$, $-\text{NH}-\text{PO}<$ und $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ sich wegen der unterschiedlichen Anregung jedoch nur gewaltsam in Beziehung bringen lassen: So liegen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Carbonamiden ⁷⁸ bei $\sim 54000 \text{ cm}^{-1}$ (entsprechend ~ 155 kcal/Mol). Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl $\text{Ph}_2\text{PO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{POPh}_2$ zeigt zwei Absorptionen bei 37000 und 44600 cm^{-1} , die nach ihren Intensitäten und ihrer Schwingungsstruktur ($\epsilon = 2900$ und $27900 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$) wohl als symmetrieverbotener $^1\text{L}_b$ - und als erlaubter $^1\text{L}_a$ -Übergang der Phenylkerne zu identifizieren wären. Ein Gleiches gilt für die 35700 cm^{-1} und 43500 cm^{-1} -Banden des Anilins ^{77, 78}.

Bei der Umschau nach weiteren Bezugssystemen bieten sich Redox-Potentiale an; für Azobenzol werden $+0.3 \text{ V}$ angegeben ⁷⁹. Die Redox-Potentiale der beiden anderen Verbindungen sind nicht vermessen; während jedoch Hydrazobenzol von Chinon ($\epsilon = 0.71 \text{ V}$) zu Azobenzol oxydiert wird, oxydiert Azo-dicarbonester (Versuch 55) selbst Tetrachlor-hydrochinon glatt zu Tetrachlor-chinon ($\epsilon = 0.74 \text{ V}$). Bei Versuchen zur Eingrenzung des Oxydationspotentials von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit verschiedenen Hydrochinonen fielen leuchtend rote Komplexe an, bei deren thermischer Zersetzung die entsprechenden Chinone entstanden (vgl.S.40).

Somit steigen die Redoxpotentiale von Azobenzol ($\varepsilon < +0.3$ V) über Tetraphenyl-azo-diphosphonyl ($\varepsilon \sim +0.7$ V) zu Azo-dicarbonester ($\varepsilon > +0.74$ V) an, und die entsprechenden Hydrazo-Verbindungen sind zunehmend energetisch begünstigt.

Solvatochromie-Effekte erlauben neben einer Bestätigung der $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zuordnung Aussagen über die Polaritäts-Unterschiede von Grund- und Anregungszustand ^{77, 78, 80}. Die Absorptionsmaxima von Azo-dicarbonester, Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Azobenzol enthält Tabelle 1 (S. 24). Die verwendeten brechungsindexreinen Lösungsmittel sind - mit Ausnahme von Chloroform - nach fallenden Z-Werten ^{80, 81} geordnet: Äthanol (51.9), Chloroform (39.1), Aceton (42.2), 1.4-Dioxan (36.0), Benzol (34.1), Cyclohexan (< 34). Die aufgefundenen Solvatochromie-Effekte ⁷⁴ bleiben gering und verlassen kaum die Fehlergrenze. Die Konstanz der Absorptionsmaxima des Azobenzols stimmt mit Literaturangaben ⁸² überein, die der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Azo-dicarbonester und Tetraphenyl-azo-diphosphonyl überrascht. Aus den geringen Solvatochromie-Effekten darf mit Vorsicht auf einen weitgehend unpolaren π^* -Anregungszustand geschlossen werden.

Es bleibt eine Diskussion der Bandenform ⁸³: Die vom $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang isolierten $n \rightarrow \pi^*$ -Banden (Vgl. Abb. 1, S.21) sind bei Azo-dicarbonester symmetrisch, bei Tetraphenyl-azo-diphosphonyl dagegen unsymmetrisch. Dieser an einer großen Zahl von Phenyl-azo-carbonsäure- und Phenyl-azo-phosphonsäure-Derivaten bestätigte Befund ⁷⁴ erlaubt eine Plausibilitätserklärung nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip (vgl. Abb. 3): Die Differenz Δ der Atomabstände zwischen Grund- d_0 und Anregungszustand d_1 ist bei unsymmetrischem, steilem Abfall der langwelligen Bandenseite klein, da dann die energetisch begünstigten

Anregungen nahe dem O,O-Übergang häufig sind. Mit anderen Worten ist hier der Schluß erlaubt, daß die Bindungsabstände im System $O \rightleftharpoons P \rightleftharpoons N \rightleftharpoons N \rightleftharpoons P \rightleftharpoons O$ durch stärkere Konjugation besser ausgeglichen werden als in der $O \rightleftharpoons C \rightleftharpoons N \rightleftharpoons N \rightleftharpoons C \rightleftharpoons O$ -Gruppierung so daß der Übergang in den ersten

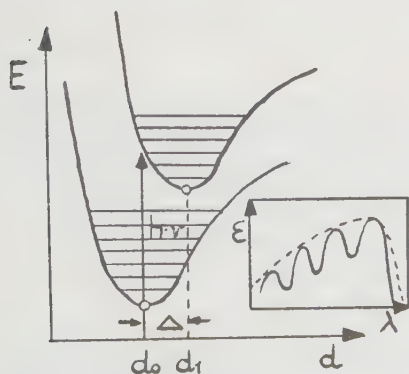


Abb. 3 Bandenform-Diskussion mithilfe des FRANCK-CONDON-Prinzips

Tabelle 1 Solvatochromie-Messungen an Azo-dicarbonester, Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Azobenzol. Angeführt sind Bandenmaxima ν_M (cm^{-1}) und molare Extinktionskoeffizienten ϵ_M ($1000 \text{ cm}^2/\text{Mol}$).

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

Lösungs- mittel	$\text{ROC}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COR}$		$\text{Ph}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{PPh}_2$		$\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24900	36	17900	24	22700	384
CHCl_3	24650	38	17950	24	22650	448
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	24900	35	17700	26	22600	456
	24700	47	17700	21	22600	470
	24800	45	17700	24	22600	540
	24800	39	1)		22400	440

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	39500	14400	31550	16800
CHCl_3	-	39400	13000	31450	16600
	- 3)	39400	12300	31500	16600
	-		2)	31400	14500
	-		1)	31550	15200

1) Unlöslich 2) Eigenabsorption des Lösungsmittels; so lassen sich in Aceton keine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge vermessen. 3) Keine Absorption bis 48000 cm^{-1} .

angeregten Zustand keine nennenswerte Bindungsaufweitung mehr erfordert. Die stärkere Konjugation schließlich könnten d-Orbitale des Phosphors von geeigneter Symmetrie bewirken.

Der Vergleich der Absorptionsspektren von Azo-dicarbonester, Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Azobenzol ergibt somit: Das PO-Konjugationssystem ähnelt im $n \rightarrow \pi^*/\pi \rightarrow \pi^*$ -Verhältnis und der $n \rightarrow \pi^*$ -Intensität weitgehend den Azo-dicarbonylen. Polare Lösungsmittel üben auf Azo-Verbindungen keine Solvatochromie-Effekte aus. Die Bandenform spricht für ausgleichende Konjugation im Tetraphenyl-azo-diphosphonyl. Unmittelbare Rückschlüsse auf das reaktive Verhalten sind jedoch nicht erlaubt.

2.3 Die Geometrie der Azo-diphosphonyle

Die Chloroform-Lösung des bei -15°C mit N-Bromsuccinimid dargestellten Tetraphenyl-azo-diphosphonyls (Gleichungen (38) und (39), S. 19; Versuch 24) schien sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur von rotviolett nach blauviolett (?) zu verfärben. Kristallisation in Sonnen- oder UV-Licht führte zu rotvioletten Kristallen mit $F_p = 118-120^\circ\text{C}$; im Dunklen oder bei Glühlampen-Beleuchtung entstanden blauviolette mit $F_p = 140^\circ\text{C}$. Die gleichzeitige Abscheidung beider Formen nebeneinander unter Zufallsbedingungen wurde ebenfalls beobachtet.

Bekannte cis/trans-Isomere wie die 1.2-Dibenzoyl-äthylene⁶⁴ können sich in Lage und Intensität ihrer Absorptionsmaxima unterscheiden^{77,78} (hier trans: gelb, cis: wegen sterischer Hinderung planarer Konjugation farblos). Die rot- und blauviolette Form des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls wurde daher zwischen -30°C und $+40^\circ\text{C}$ im $n \rightarrow \pi^*$ -Bereich von $16500 - 20000 \text{ cm}^{-1}$ getrennt vermessen. Das Ergebnis waren in Bandenlage und Extinktion innerhalb der Fehlergrenzen von $\Delta\nu = \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\epsilon = \pm 10\% \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ übereinstimmende Spektren (Versuch 25).

Dipol-Messungen (Versuch 26) blieben gleichfalls rätselhaft: Statt des für eine symmetrische trans-Verbindung erwarteten Momentes von 0 Debye wurden für die rotviolette Form verblüffende 3.91 Debye (!) und für die blauviolette Form übereinstimmend unerklärliche 3.73 Debye (!) bestimmt⁺). Kalottenmodelle nach STUART-BRIEGLEB steigerten die Verwunderung: cis-konfigurierte planare Azo-diphosphonyle -OP-N=N-PO- sind sterisch nicht möglich (vgl. Abb. 7, S. 28).

⁺) Die Differenz von 0.18 D beruht möglicherweise auf der Verwendung verschiedener Dipolmeter (vgl. S. 57).

Nunmehr systematisch durchgeführte Dipolmessungen⁸⁵ ergaben, daß alle Azo-Verbindungen mit zur Stickstoff/Ligand-Bindung unsymmetrischen Substituenten auch bei trans-Konfiguration an der N=N-Gruppe ein endliches Dipolmoment aufweisen. Das spezielle Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Problem ist damit auf das allgemeinere Problem der Rotations-Gruppenmomente zurückgeführt. Für Tetraphenyl-azo-diphosphonyl lassen sich die gefundenen Dipolmomente auf folgendem, teils neuartigen Weg berechnen[†]):

- 1) Ausgehend von der Annahme eines CH_3O -Gruppenmomentes von 0.8 Debye, mit dem sich die Dipolmomente einer Reihe parasubstituierter Phenyl-azo-phosphonsäuredimethylester berechnen lassen, ergibt sich aus dem bekannten Moment des Phosphorsäure-trimethylesters von 3.02 Debye⁸⁶ ein PO-Gruppenmoment von 3.82 Debye (vgl. Abb. 4).
- 2) Aus dem 4.31 Debye-Gesamtmoment des Triphenylphosphinoxids⁸⁶ resultiert mit $\mu_{\text{PO}} = 3.82$ Debye umgekehrt ein Phosphor-Phenyl-Gruppenmoment von 0.5 Debye in Richtung zum Phosphor.
- 3) Vektorielle Subtraktion dieses Momentes von den 4.31 Debye des Triphenylphosphinoxids (Abb. 5) hinterläßt unter einem Winkel von $102^\circ 30'$ ein Moment von 4.15 Debye für die Ph_2PO -Gruppe.

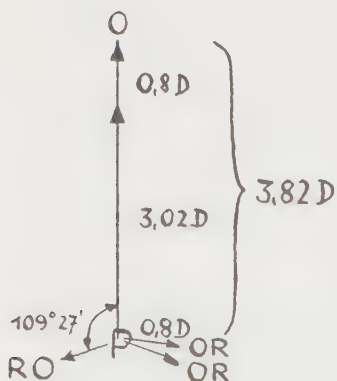


Abb. 4 Bestimmung des PO-Momentes aus $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$

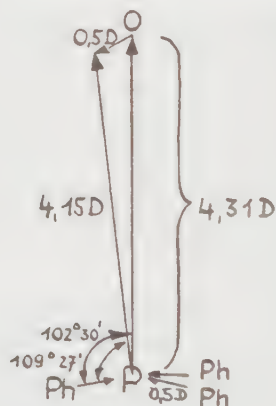


Abb. 5 Subtraktion eines Ph-Momentes von Ph_3PO

[†]) Cand.chem.H.TOM DIECK möchte ich auch an dieser Stelle für seine Hilfe bei der Diskussion der Dipolmomente und die Zeichnung der Molekül-Modelle meinen Dank sagen.

4) Der nächste Schritt besteht in der vektoriellen Addition zweier Ph_2PO -Momente unter 25° (Abb. 6); es resultieren 8.1 Debye für das asymmetrisch-trans-konfigurierte Tetraphenyl-azo-diphosphonyl.

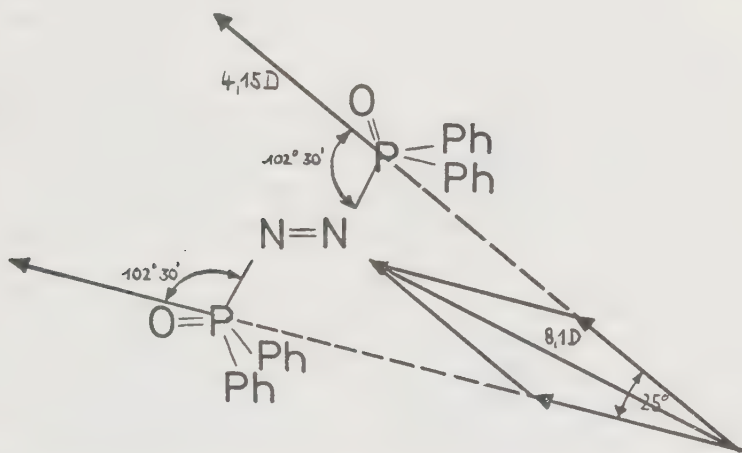


Abb. 6 Vektorielle Addition zweier asymmetrisch-trans-konfigurierter Ph_2PO -Momente

5) Das effektive Moment ergibt sich schließlich aus der statistischen Verteilung auf die möglichen planaren Einstellungen der beiden Ph_2PO -Gruppen zueinander. In Abb. 7 (S. 28) sind alle denkbaren Formen zusammengefaßt; cis-Beteiligung entfällt aus sterischen Gründen. Von den vier verbleibenden trans-Formen, für die angenähert Energie-Gleichheit vorausgesetzt wird, besitzen die beiden asymmetrischen Formen ab sowie ba nach vorstehender Rechnung Momente von je 8.1 Debye, während die aa- und bb- Konfigurationen wegen des zur C_{2h} -Symmetrie gehörenden Inversionszentrums 0 Debye aufweisen. Damit ergibt sich das effektive Dipolmoment des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls zu

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \mu_i = \frac{1}{4} \cdot 2 \cdot 8.1 = 4.05 \text{ Debye.}$$

Gemessen wurden $\bar{\mu} = 3.82$ Debye. Für die vermeintlichen rot- und blauvioletten Formen bleibt damit die Vermutung verschiedener Anordnung im Kristallgitter.

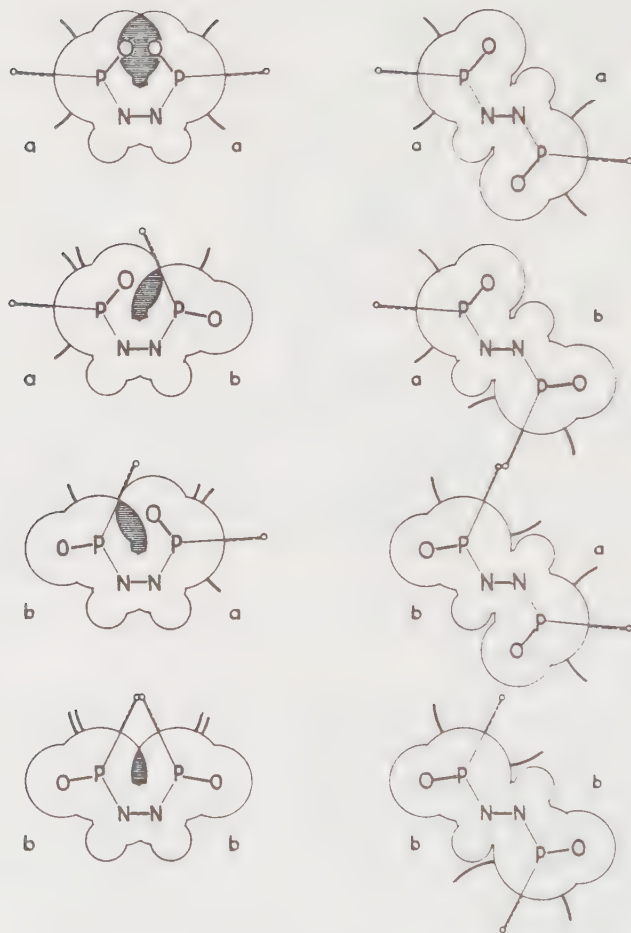


Abb. 7 Sterische Hinderung in planaren, symmetrischen und asymmetrischen cis/trans-Isomeren von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl.

(Verwendete Abstände d und Wirkungsradien r : $d_{N=N} = 1.23 \text{ \AA}$, $d_{P-N} = 1.73 \text{ \AA}$, $d_{P=O} = 1.45 \text{ \AA}$, $r_N = 1.23 \text{ \AA}$, freies Elektronen-paar am Stickstoff: $r_{\bar{N}} = 0.9 \text{ \AA}$ im Abstand $1.2 \text{ \AA}$, $r_P = 1.8 \text{ \AA}$, $r_O = 1.4 \text{ \AA}$, $d_{P-Ph} = 3.2 \text{ \AA}$, $r_{Ph} = 2.6 \text{ \AA}$, ferner $\angle N-P-O = 111^\circ$ sowie $\angle N-N-P = 120^\circ$).

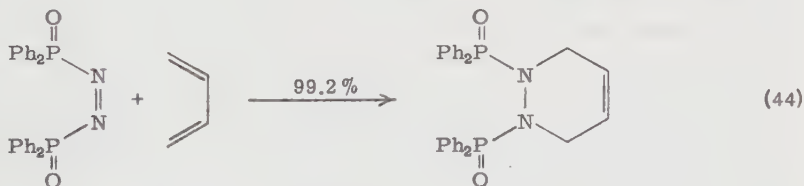
3. Untersuchte Reaktionstypen an Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

Nachfolgend wird in gesonderten Abschnitten über Cyclo-Additionen (3.1, S.29). Additionen protonaktiver Verbindungen (3.2, S. 31), Metallierung (3.3, S.34), Umsetzungen mit reaktiven Intermediärprodukten (3.4, S. 35), Zersetzungsreaktionen (3.5, S. 38) sowie über neue Molekül-Komplexe mit Hydroxy-Aromaten (3.6, S. 40) berichtet.

3.1 Cyclo-Additionen

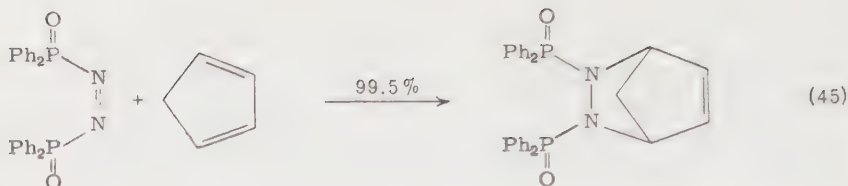
Cyclo-Additionen erfreuen sich neuerdings intensiver Bearbeitung⁸⁷⁻⁸⁹; der Ablauf über einen (unpolaren?) Mehrzentren-Prozeß darf als gesichert gelten. Tetraphenyl-azo-diphosphonyl wurde umgesetzt mit Butadien (Versuch 27), Cyclopentadien (Versuch 28) und N-p-Nitrobenzyl-benzimidchlorid (Versuch 29).

Bei der Umsetzung mit Butadien kam die Hochvakuum-Bombenrohr-Technik zur Anwendung: Auf eine eingewogene Menge der Azo-Verbindung wurde Butadien-Überschuß aufkondensiert und bei 10^{-4} Torr abgeschmolzen. Nach Abreaktion in etwa 60 Stunden öffneten wir das Bombenrohr an der Hochvakuum-Apparatur und kondensierten überschüssiges Butadien in eine Wägefalle zurück. Das Reaktionsprodukt, 1.2-Bis(diphenylphosphonyl)-1.2-diaza-cyclohexen-(4) mit Fp = 251-253°C (Zers.)



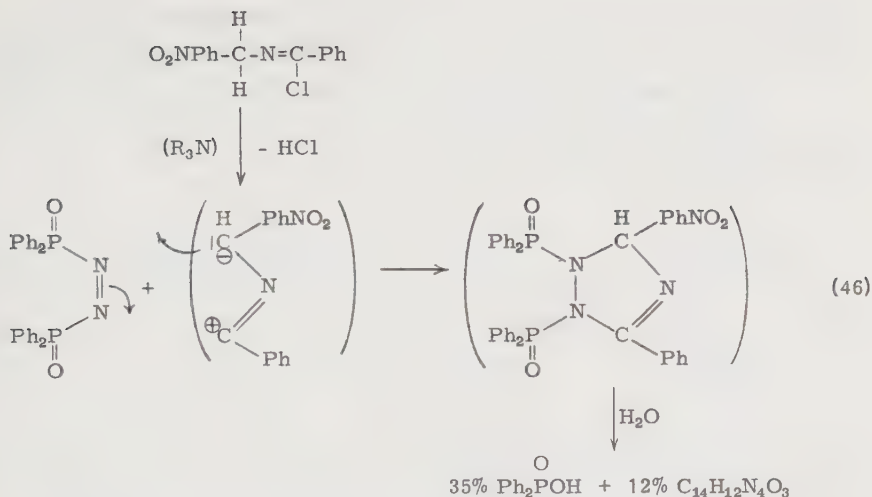
hinterblieb in 99.2proz. Ausbeute (Versuch 27).

Eine weitere DIELS-ALDER-Umsetzung - ein im übrigen mit Azobenzol unbekannter, mit Azo-dicarbonylen bekannter Reaktionstyp (vgl. Formelbilder (32), S. 16 und (33), S. 17) - erfolgte mit Cyclopentadien. Hier entstand bei Umsetzung in der Hochvakuum-Apparatur innerhalb 8 Stunden (Versuch 28) in 99.5% der Theorie das 1.2-Bis(diphenylphosphonyl)-1.2-diaza-bicyclo(1.2.2)hepten-(4) mit Fp = 146-147°C (Zers.):



Den Strukturbeweis gedenken wir mit einem UV-spektroskopischen Argument zu führen: Beide Addukte weisen übereinstimmend die feinstrukturierte 1L_b -Phenyl-bande bei $35600/37500/38400\text{ cm}^{-1}$ mit $\epsilon_M = 3000\text{-}4000\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ auf. Bei 45000 cm^{-1} erscheint ein weiteres wenig abgesetztes Maximum mit $\epsilon_M = 26000\text{-}29000\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$, vorwiegend durch den Ausläufer der 1L_a -Phenyl-Absorption bedingt, denn Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl erreicht bei 45000 cm^{-1} ebenfalls eine molare Extinktion von $26900\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ (vgl. S. 22). Nun absorbiert Äthylen bei 62000 cm^{-1} mit $\epsilon_M = 8700\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ ⁹⁰, Butadien bei 46100 cm^{-1} mit $\epsilon_M = 21000\text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ ⁷⁸. Für den Fall einer Substitution des Dien-Systems müßte dieses die dann nur leicht veränderte Absorption bei 45000 cm^{-1} zu derjenigen der Hydrazo-Verbindung addieren. Konstanz der molaren Extinktion zeigt jedoch den Übergang in das, erst bei 60000 cm^{-1} absorbierende Äthylensystem an. Gegenüber der Hydrazo-Verbindung unveränderte PO-Valenzschwingungsfrequenzen (Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl 1203 cm^{-1} , Butadien-Addukt 1202 cm^{-1} , Cyclopentadien-Addukt 1200 cm^{-1}) lassen dann nurmehr die angegebene DIELS-ALDER-Struktur übrig.

Für die 1.3-dipolare Addition erwählten wir wegen des "maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie"⁸⁸ das sonst nachteilige Nitril-ylid-System; die Addition des -N=N- Dipolarophils bringt hier durch Bildung zweier C-N-Einfachbindungen immerhin 146 kcal/Mol , wogegen die energetisch schlechteren N-N-Bindungen bei Nitril-imin- oder Azid-Anlagerung nur zu Energiegewinnen von 112 bzw. 78 kcal/Mol verhelfen. Die Umsetzung erfolgte mit N-p-Nitrobenzyl-benzimid-chlorid und Triäthylamin in Methylenchlorid (Versuch 29):



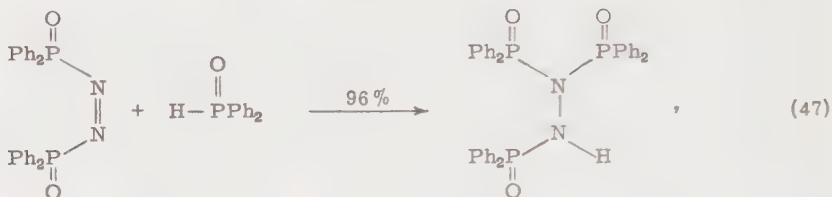
Die Aufarbeitung des über violett nach gelb verfärbten Ansatzes (Versuch 29) ergab zunächst quantitativ Triäthylamin-hydrochlorid aus der 1.3-Dipol-Freisetzung, dann 35 % Hydrolyseprodukt Diphenylphosphonsäure und schließlich 12 % einer analytisch und durch Molekulargewicht charakterisierten gelben $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ -Verbindung mit $\text{Fp} = 242-244^\circ\text{C}$; die wenig schönen Reaktionsreste widerstanden der weiteren Reinigung. Für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wäre eine 1.2.4-Triazol-Struktur plausibel; die bekannte 3-Nitrophenyl-5-phenyl-Verbindung schmilzt zwar im angegebenen Bereich, kristallisiert jedoch farblos ohne Kristallwasser⁹¹. Über die Struktur eines Triazol-Hydrolyse-Produktes $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$ gibt das durch 2 verschieden substituierte Phenylkerne bandenreiche IR-Spektrum wie auch die anhand des Chemical-Abstracts-Formelregisters sowie der BEILSTEIN-Formelbände visitierte Literatur keine Auskunft. Auf eine erfolgte 1.3-dipolare Addition weisen jedoch die milden Reaktionsbedingungen sowie die Verdoppelung der N-Atome im 1.3-Dipol-System hin.

3.2 Additionen protonaktiver Verbindungen

Vorliegender Arbeit geht es wesentlich um den prinzipiellen Nachweis der Reaktionsfähigkeit von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl, weshalb wir unter den zahlreichen bekannten Additionen protonaktiver Verbindungen bei Azo-dicarbo-nylen (Formelbild (32), S. 16) folgende Prototypen auswählten: Diphenylphosphin-oxid (Versuch 30), Acetylaceton (Versuch 31), α -Naphthylamin (Versuch 32) und Benzaldehyd (Versuch 33). Die hydrolytische Zersetzung durch Alkohole

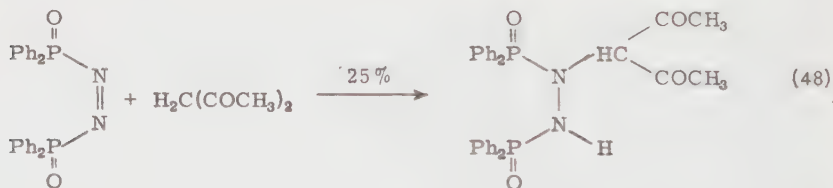
(Versuch 42), findet sich zusammen mit weiteren Zersetzungsreaktionen bei der Umsetzung mit Anilin (Versuch 45) und Dimethylanilin unter 3.5 (S. 40) erwähnt.

Die Addition von Diphenylphosphinoxid führt mit 96proz. Ausbeute zum unbekannten 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)hydrazin mit $F_p = 211-212^\circ\text{C}$ (Zers.) (Versuch 30):



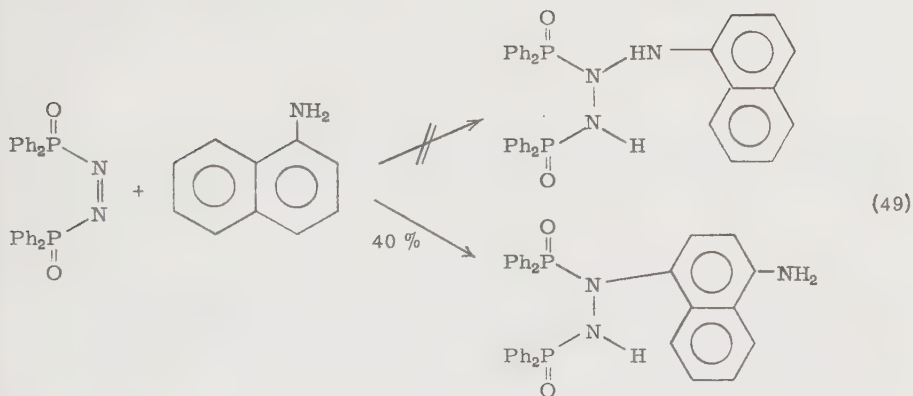
das im Verlaufe der Untersuchungen noch auf zwei weiteren, unabhängigen Wegen auftauchte: Metallierung und Umsetzung mit Diphenyl-phosphoroxychlorid (3.3, S. 34 und Versuch 34) sowie bei thermischen Zersetzungsreaktionen (3.5, S. 38 und Versuche 33, 40, 41, 49). Die Struktur belegt weiterhin die im IR-Spektrum bei 3195 cm^{-1} ausgeprägte NH-Valenzschwingung.

Acetylaceton mag als Beispiel für eine C/H-azide Verbindung dienen; das nach (48) in 25% der Theorie anfallende 1.2-Bis(diphenylphosphonyl)-1-diacetyl-methyl-hydrazin



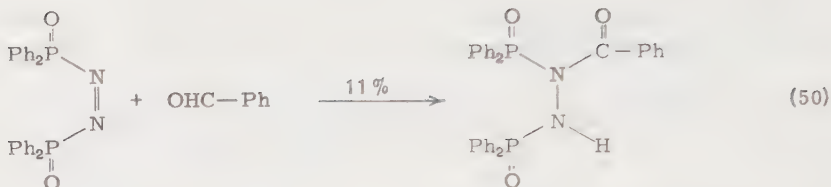
schmilzt bei $160-161^\circ\text{C}$ unter Zersetzung (Versuch 31). Die N/H-Valenzschwingung wird bei 3145 cm^{-1} zugeordnet. Analogreaktionen mit Malonester und Acetessigester führten nur zu unreinen Produkten, die sich bei Umkristallisationsversuchen vollends zersetzten. Beweisend für den polaren, basenkatalysierten Mechanismus ^{31,43} (Gleichung (35), S. 18) scheint uns die verdoppelte Ausbeute bei Kaliumacetat-Zusatz.

Auch α -Naphthylamin lieferte bei Zimmertemperatur 61 % eines 1:1-Addukts mit $F_p = 173-174^\circ\text{C}$ (Versuch 32):



Die Struktur des Kernsubstitutionsproduktes stützen folgende Argumente: Die Aminogruppe gibt sich einerseits durch das zugehörige Benzalimid mit $F_p = 260-263^\circ\text{C}$ (Versuch 32/2) zu erkennen, auch enthält das IR-Spektrum neben den α -Naphthylamin-Banden (N/H: $3390/3311/3195\text{ cm}^{-1}$, C/H: $3030/2933\text{ cm}^{-1}$; hier N/H: $3425/3333/3244$, C/H: $3050/2874\text{ cm}^{-1}$) noch eine weitere scharfe N/H-Bande bei 3096 cm^{-1} (Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl: 3145 cm^{-1}). Die in (49) eingezeichnete 4-Stellung gilt allgemein bei elektrophilen Substitutionen an Naphthylamin als bevorzugt; erstaunlich bleiben die milden Bedingungen der Kernsubstitution.

Die Benzaldehyd-Addition verläuft nach dem Radikalketten-Mechanismus^{31,32,43} der Gleichung (37) auf Seite 18; als Starter probierten wir zunächst das gebräuchliche Azo-di(isobuttersäurenitril). Die Umsetzung unter Rein-Stickstoff sprang erst bei Temperaturen $> 80^\circ\text{C}$ an; es resultierten Produkte der thermischen Zersetzung (vgl. 3.5, S. 38) wie 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin (Versuch 33/1). Ein zweiter Ansatz verwendete Luftsauerstoff als Kettenstarter; bei Raumtemperatur entstanden 11 % 1.2-Bis(diphenyl-phosphonyl)-1-benzoyl-hydrazin mit $F_p = 183-184^\circ\text{C}$ (Versuch 33/2)

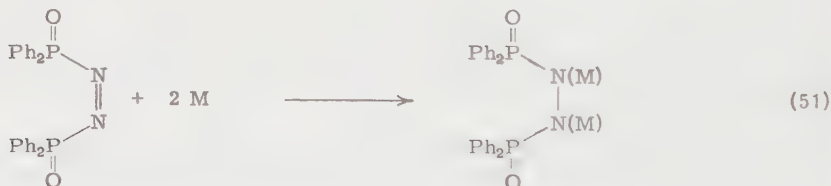


Im IR-Spektrum erscheint die N/H-Valenzfrequenz bei 3185 cm^{-1} ; die C=O-Frequenz des Benzaldehyds ist von 1706 cm^{-1} auf 1642 cm^{-1} im Säureamid abgesunken.

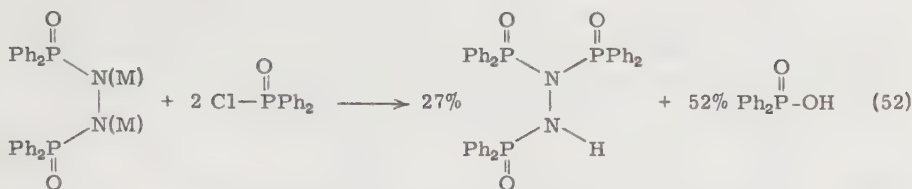
Mit den vorstehend verifizierten Reaktionstypen der Anlagerung von Säure oder C/H-azider Verbindung, der Kernsubstitution wie der Radikalketten-Addition darf sich das Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in seiner Reaktivität sehr wohl den Azo-dicarbonylen vergleichen. In 3.6 (S. 40) wird zusätzlich über neuartige Proton-Addukte von Hydrochinonen berichtet.

3.3 Metallierung

Metallierungen sind bei Azo-dicarbonyl-Verbindungen⁴⁸ wie auch beim weniger reaktionsfreudigen Azobenzol^{54,59,57} bekannt und entsprechen formal der Reduktion zur Hydrazin-Stufe:



Dementsprechend entfärbte sich das Tetraphenyl-azo-diphosphonyl bei Umsatz mit feinzerstäubtem Natrium durch Konjugations-Aufhebung (Versuch 34). Zum Nachweis der Metallierungsstufe sind geeignete Halogen-Verbindungen üblich^{48,56,57}. In vorliegendem Fall schien Umsatz mit Diphenyl-phosphoroxychlorid interessant, da das Tetrakis(diphenylphosphonyl)-hydrazin nach STUART-BRIEGLER-Kalotten im Gegensatz zur entsprechenden Phenoxy-Verbindung (vgl. Gleichung 29, S. 13) an der Grenze sterischer Existenzfähigkeit liegt. Umsatz im Verhältnis 2:1 ergab folgerichtig bei der Aufarbeitung nur 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin und 52% Mol Hydrolyseprodukt Diphenylphosphonsäure (Versuch 34):

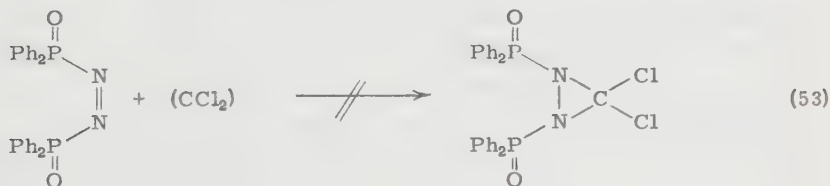


Die Struktur des restlichen Produktgemisches (?) mit C:H:N:PO = 26:26:2:3 bleibt ungeklärt. Unabhängig davon ist die Metallierungsfähigkeit des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls nachgewiesen.

3.4 Umsetzungen mit reaktiven Intermediärprodukten

In dieses Kapitel gehört außer den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen mit Carben- und Azen-Generatoren die Reaktion mit dem ebenfalls nicht in Substanz isolierten 1.3-Dipol-N-p-Nitrobenzyl-phenylnitril-ylid (vgl. S. 31 und Versuch 29). Hier wie dort wurde zudem das Gebiet bekannter Analog-Reaktionen von Azo-Verbindungen verlassen. Allgemein über Carben-Chemie orientiert eine kürzlich erschienene Zusammenfassung⁹², dort nicht zitierte deutsche Arbeiten über Umsetzungen von Azo-dicarbonylen mit Diazo-Verbindungen seien hier nachgetragen⁹³⁻⁹⁷.

Wir begannen mit erfolglosen Umsetzungen von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit den Dichlorcarben-Generatoren Chloroform/Kalium-tert.-butylat sowie Natrium-trichloracetat nach Gleichung (53):



Unter den Reaktionsbedingungen konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte, im Fall der Trichloracetat-Thermolyse z.B. bis zu 95% d.Th. Diphenylphosphonsäure isoliert werden (Versuch 35).

Auch die Umsetzungen mit Diazo-Verbindungen endeten trotz mehrfacher Wiederholung (Versuche 36/1-36/4, 37) nicht mit eindeutigen Ergebnissen.

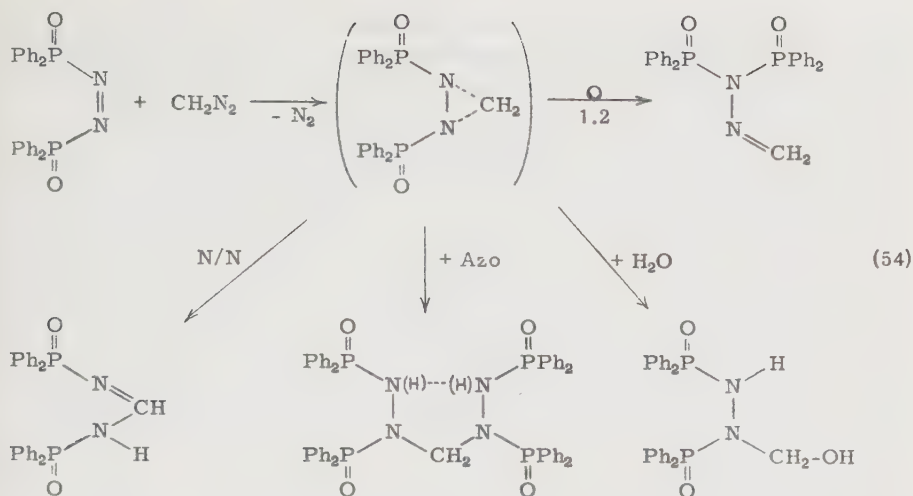
Die im Molverhältnis 1:1 durchgeführten Ansätze ergaben: Bei der Reaktion von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit Diazomethan wird mindestens 1 Mol N₂/Mol Diazo-Verbindung freigesetzt, die kristallinen Reaktionsprodukte wiesen die in Tabelle 2 enthaltenen Schmelzpunkte und Analysenwerte auf:

Tabelle 2 Schmelzpunkte und Analysenwerte der Umsetzungen von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit Diazomethan

Ansatz	Fp (Zers.)	% C	% H	% N	% P	MG
36/1	181-183°C	65.88	5.45	6.06	-	-
36/2	193-195°C	66.39	5.26	5.97	-	(281)
36/3	194-196°C	64.36	5.40	6.54	-	-
36/4	198-199°C	65.64	5.13	5.82	-	615
	202-203°C	65.67	5.29	5.79	13.25	627
	202-203°C	65.40	5.18	6.12	-	649
Mittel- werte		65.56	5.28	6.05	13.25	630

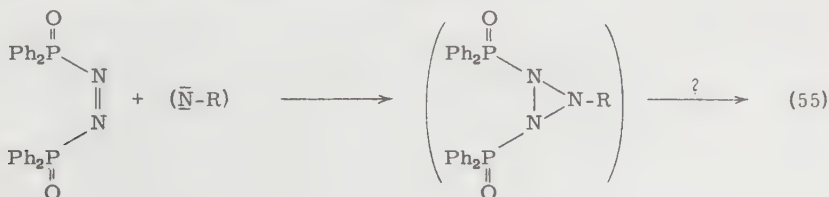
Die Werte liegen zumeist innerhalb der analytischen Fehlergrenzen; ein Gang entsprechend der Schmelzpunktserhöhung ist nicht zu erkennen. Das resultierende Atomverhältnis ergibt sich mit O aus der Summendifferenz zu C:H:N:P:O = 12.64:12.13:1.099:1.44 oder angenähert (C₂₅H₂₄N₂P₂O₃)_n. Damit wäre zusätzlich zur eingesetzten Azo-Verbindung C₂₄H₂₀N₂P₂O₂ in der Bruttoformel (n = 1) noch CH₄O vorhanden. Mechanistische Spekulationen lassen, ausgehend von den milden Reaktionsbedingungen und der Annahme eines 1.3-dipolaren oder nukleophilen Angriffs an der N=N-Doppelbindung unter Abspaltung des Diazo-Stickstoffes, verschiedene Möglichkeiten offen (siehe Formelschema S. 37).

Davon ist die 1.2-Umlagerung aus der Reaktion von Azo-dicarbonylen mit Diazo-Verbindungen ^{94, 96, 97}, die N/N-Spaltung aus der Diaziridin-Chemie ⁹⁸ bekannt. Mit den gefundenen Analysenwerten und Molekulargewichten sowie mit den IR-Spektren stimmte keine der Verbindungen aus (54) überein. Wiederholung der Umsetzung mit Diphenyldiazomethan sollte die, möglicherweise durch Diazomethan-Zersetzung vorgetäuschte, unerwartet hohe N₂-Entwicklung bei der Reaktion (Versuche 36/2-36/4) klären, darüber hinaus jedoch das Atom-Verhältnis im Reaktionsprodukt verändern und den wanderfähigen Methylenwasserstoff blockieren. Die im Vergleich zu Diazomethan langsamere Umsetzung (Versuch 37)

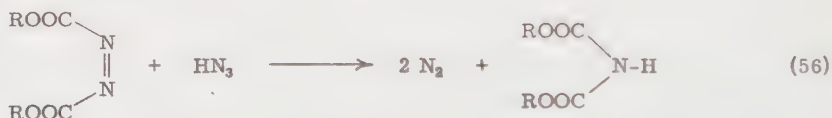


erfolgte im Verhältnis Diphenyl-diazomethan : Tetraphenyl-azo-diphosphonyl = 2 : 1, überschüssige Azo-Verbindung wurde als Hydrochinon-Addukt (3.6, S. 41 und Versuch 48) ausgefällt. Nur 50 Mol% des Diazo-Stickstoffes wurden frei. Der Reaktionsrückstand enthielt neben Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl eine unbekannte Substanz mit Fp = 215-217°C, der nach Analysendaten mit C:H:N:P:O = 25:22:2:1:1 die Bruttoformel $(\text{Ph}_2\text{PO}-\text{N}_2-\text{H}_{(2)}-\text{CPh}_2)_n$ zukommt. Das IR-Spektrum mit einer einzigen NH-Bande bei 3311 cm^{-1} (Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl 3290 cm^{-1}) sowie schwachen Banden bei 1616 und 1685 cm^{-1} , von denen eine der C=N-Valenzfrequenz zugeschrieben werden könnte, erhebt gegen eine Diphenylphosphonyl-benzophenonhydrazon-Struktur $\text{Ph}_2\text{PO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CPh}_2$ keine Einwände. Über den Bildungsmechanismus sind angesichts der geringen Ausbeuten (Versuch 37) Überlegungen müßig. Die Untersuchung der Diazo-Azo-Reaktion wird an einfacher zugänglichen, unsymmetrischen Phenyl-azo-phosphorylen $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{POX}_2$ fortgesetzt.

Die Umsetzung mit Azen-Generatoren verfolgten die Absicht, ein Cyclo-triazan oder dessen Zerfallsprodukte zu isolieren:



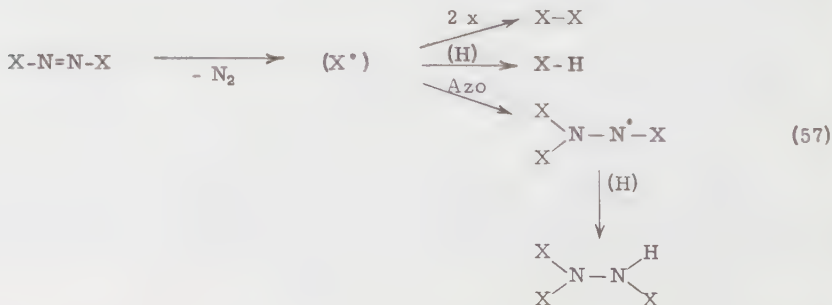
Mit Phenylazid (Versuch 38) trat unter Normalbedingungen keine Reaktion ein, Tetraphenyl-azo-diphosphonyl blieb quantitativ zurück. Mit Stickstoffwasserstoffsäure (Versuch 39) bildete sich unter Entwicklung von annähernd 2 Mol N_2 /Mol Tetraphenyl-azo-diphosphonyl eine Verbindung $Ph_4P_2O_2N(H)$ mit $Fp = 265-267^\circ C$ (Zers.), bei der es sich trotz streuender Molekulargewichte in Phenol, der nur schwach ausgeprägten NH-Bande bei 3240 cm^{-1} und der schlechten Löslichkeit in 2n NaOH vermutlich um das Bis-diphenylphosphonyl-amid $(Ph_2PO)_2NH$ handelte. Das entsprechende, nahezu gleiche Analysenwerte aufweisende 1.1.2.2-Tetrakis-(diphenylphosphonyl)-hydrazin $(Ph_2PO)_2N-N(POPh_2)_2$ ist nach STUART-BRIEGL-Kalotten im Gegensatz zur entsprechenden Tetrakis(phosphonsäure-diphenylester)-Verbindung $(PhO)_2PO)_2N-N(PO(OPh)_2)_2$ (vgl. S. 13 und S. 34) sterisch nicht möglich. Damit hätte die Reaktion zwischen Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Stickstoffwasserstoffsäure einen der Reaktion des Azo-dicarbonesters⁹⁹ analogen Verlauf genommen:



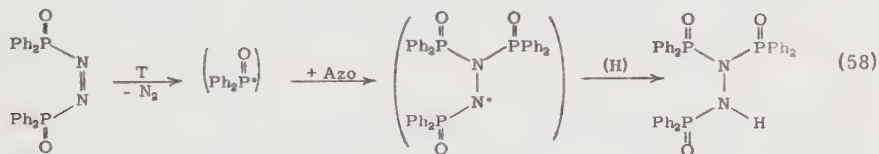
Über die Reaktionszwischenstufen - 1.3-dipolare Addition mit nachfolgender N_2 -Abspaltung, 1.2-Shift und abermalige N_2 -Eliminierung - sind nur Spekulationen möglich. Weitere Untersuchungen zur Azo-Azid-Reaktion unter Variation der Ausgangsverbindungen und vor allem unter spezifischer Anregung des $n \longleftrightarrow \pi^*$ -Überganges der Azo-Verbindung sind begonnen¹⁰⁰.

3.5 Zersetzungsreaktionen

Allgemein gilt als Primärschritt der thermischen Zersetzung von Azo-Verbindungen die homolytische Spaltung der N/Ligand-Bindung:



Die Sekundär-Reaktionen der gebildeten Radikale X verlaufen dagegen nur selten nach einem einheitlichen Schema, da den energiereichen Bruchstücken meist mehrere Wege wie Dimerisation ^{2,101}, Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel ³⁴ oder Addition an die Ausgangsverbindung ^{2,32,102-104} offenstehen. Letztere Reaktion ist bei der thermischen Zersetzung von Hexafluorazomethan ^{102,103}, Azodicarbon-ester ¹⁰⁴, Azo-dibenzoyl ³² und auch bei Tetraphenyl-azo-diphosphonyl bevorzugt (Versuch 40/2).



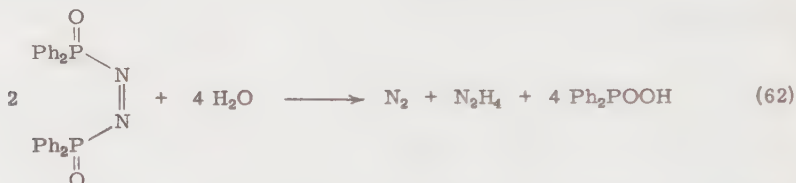
Das bereits aus der Diphenylphosphinoxid-Addition (S. 32 und Versuch 30) oder der Metallierung (S. 34 und Versuch 34) bekannte 1.1.2-Tris (diphenylphosphonyl)-hydrazin resultiert in Ausbeuten bis zu 80 % (Versuch 40/2) und tritt bei vielen Reaktionen des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls neben Diphenylphosphonsäure als Zersetzungsprodukt auf: So bei der Umsetzung mit Benzaldehyd mit Azo-di(isobuttersäurenitril) als Radikal(!)-starter (vgl. S. 33 und Versuch 33/1) oder bei Aufarbeitung des Nickelcarbonyl-Ansatzes (Versuch 43) oder bei der thermischen Zersetzung des Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-1:1-Addukts mit Hydrochinon (vgl. S.42 und Versuch 49) oder bei manchen erfolglosen, hier nicht immer erwähnten Versuchen wie den Umsetzungen mit Ammoniak (Versuch 44), Anilin (Versuch 45) oder Dimethylanilin. Neben trisubstituiertem Hydrazin finden sich stets wechselnde Mengen Diphenylphosphonsäure (z.B. Versuche 29, 33/2, 35, 40, 41, 49), vermutlich durch Hydrolyse, eventuell bei der Aufarbeitung gebildet. Diese Reaktionen, deren Beteiligung das Verhältnis der Zersetzungsprodukte bestimmt, seien nochmals als Gleichung formuliert:



Gegenüber der intramolekularen thermischen Zersetzung verläuft die hydrolytische Zersetzung formal als intermolekulare Redox-Reaktion



wobei aus den leicht hydrolysierbaren Azo-diacyl-Verbindungen Stickstoff, Hydrazin und die entsprechende Säure entstehen. Der Gleichung (61) entsprechen die Hydrolysereaktionen von Azo-dibenzoyl ³², Azo-dicarbonsäure-Derivaten ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ und Azo-diphosphylen ². Auch bei der hydrolytischen Zersetzung von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl:

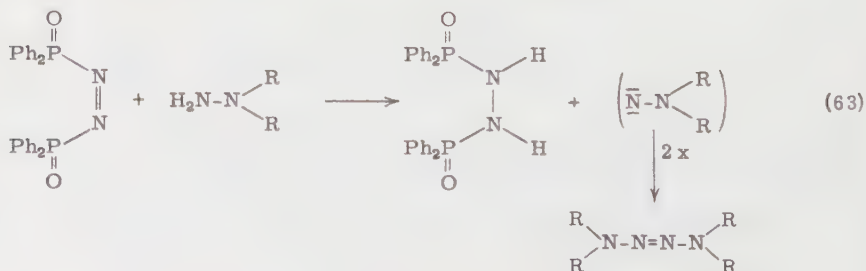


wurden 53 % N_2 , 44 % N_2H_4 und 96 % Diphenylphosphonsäure isoliert (Versuch 42/1). Das Auftreten gleicher Teile Stickstoff und Hydrazin ist zudem ein schlüssiger Beweis für (-1)-wertigen Stickstoff ($2 \text{N}^{-1} \rightarrow \text{N}^{+0} + \text{N}^{-2}$).

3.6 Molekül-Komplexe mit Hydroxy-Aromaten

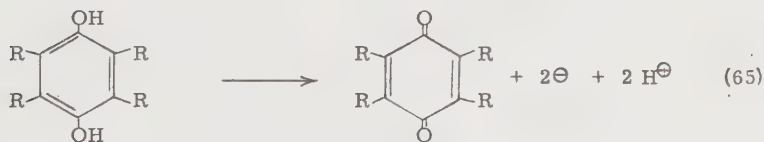
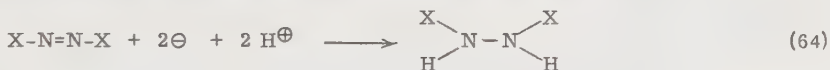
Azo-dicarbonester sind ansehnliche Oxydationsmittel; neben den Oxydationen von 1.1-Dialkylhydrazinen ⁷¹ zu 1.1.4.4-Tetraalkyltetrazenen-(2) (vgl. S. 3 f.) oder von Mercaptanen zu den entsprechenden Disulfiden ¹⁰⁸ finden sich in der Literatur eine jodometrische Analysenmethode ¹⁰⁹ und vor allem die Hydrochinon $\rightarrow$ Chinon-Oxydation ¹¹⁰ mit $\epsilon^{\text{Benzol}} = 0.711 \text{ V}$ ⁷⁹ beschrieben. Abgesehen davon spricht die Vielzahl von Additionsreaktionen unter Übergang in die N(-2)-Wertigkeit für eine Konkurrenz zwischen Azo-acyl- und Carbonester-Konjugation, die sich auch im Fehlen des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges bis 48000 cm^{-1} andeutet (vgl. S.20).

Nun sind vorstehend zahlreiche Additionen auch für Tetraphenyl-azo-diphosphonyl angeführt, desgleichen enthalten die Versuche 46 und 47 die Oxydation 1.1-disubstituierter Hydrazine:



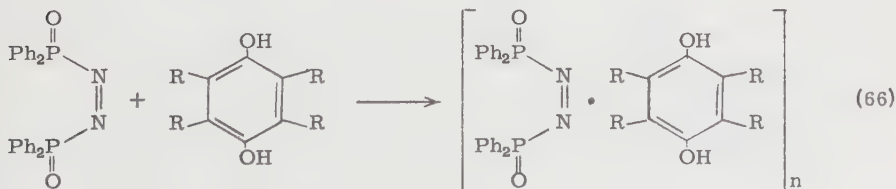
Die Lösungen wurden jeweils ohne Gasentwicklung entfärbt und das Tetraphenylhydrazin-1.2-diphosphonyl in Ausbeuten von 75 % (Versuch 46) und 70 % (Versuch 47) des 1:1-Ansatzes isoliert. Das nach Gleichung (63) zu vermutende Tetrazen ließ sich nicht nachweisen; einmal wegen des ungünstigen Molgewichtsverhältnisses zum Oxydationsmittel, zum anderen wegen der Weiterreaktion mit überschüssiger Azo-Verbindung, deren Farbe erst nach Zugabe im Verhältnis Tetraphenyl-azo-diphosphonyl : Dialkylhydrazin = 2 : 1 bestehen blieb. Unter den Folgeprodukten der Azo-Tetrazen-Reaktion konnte aus dem Amino-piperidin-Ansatz (Versuch 47) auf unbekanntem Wege entstandenes Diphenyl-phosphonsäure-piperidid $\text{Ph}_2\text{PO-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ in 56 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Amino-piperidin, isoliert werden.

Aus all diesen Gründen war es interessant, die Oxydationspotentiale von Azodicarbonester und Tetraphenyl-azo-diphosphonyl zu vergleichen, wobei die Solvolyseempfindlichkeit der Phosphor-azo-Verbindung zunächst eine Eingrenzung durch verschiedene Oxydationspotentiale von Chinonen nahelegte:

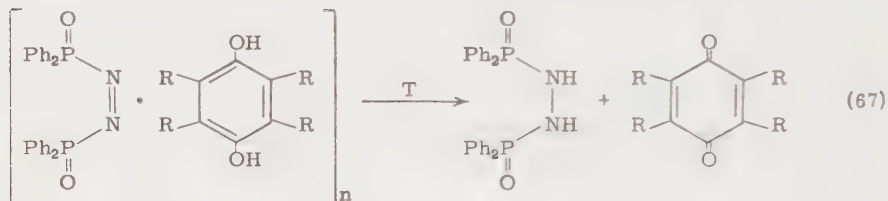


Solche betragen ¹¹¹ für Durochinon ($\text{R} = \text{CH}_3$) $\epsilon^{\text{Äthanol}} = 0.466 \text{ V}$, für p-Benzoquinon ($\text{R} = \text{H}$) $\epsilon^{\text{Benzol}} = 0.711 \text{ V}$, für Chloranil ($\text{R} = \text{Cl}$) $\epsilon^{\text{Benzol}} = 0.833 \text{ V}$.

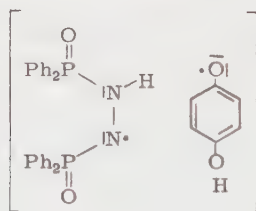
Die Umsetzungen von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit Dihydroxy-Aromaten führten jedoch unerwartet und in allen untersuchten Fällen zu prächtig gefärbten 1:1-Addukten (Versuche 48, 50, 52, 53, 54, 57),



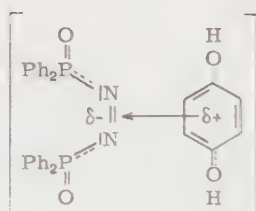
deren Eigenschaften in nachfolgender Tabelle 3 (S. 43) festgehalten sind. Für die Struktur dieser Komplexe, deren Thermolyse neben Zersetzungsprodukten (vgl. 3.5, S. 38) die Produkte der Redox-Reaktionen (64) und (65) ergibt (Versuche 49/II und 49/III):



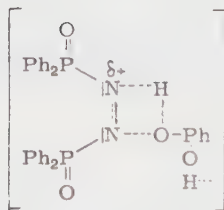
sind vier prinzipielle Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: Die semichinoide Zwischenstufe (I), der Elektronen-Akzeptor-Donator-Komplex (II), das Protonaddukt am Azostickstoff (III) oder das Protonaddukt am Phosphonyl-Sauerstoff (IV):



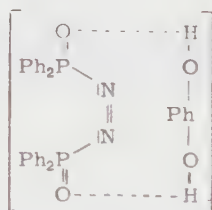
(I)



(II)



(III)



(IV)

(68)

Tabelle 3 Farbe, Schmelzpunkte und Löslichkeiten der 1:1-Addukte von Dihydroxy-Aromaten an Tetraphenyl-azo-diphosphonyl sowie des 1:2-Adduktes mit Hydrochinon-monomethyläther

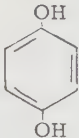
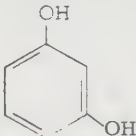
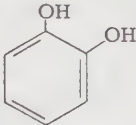
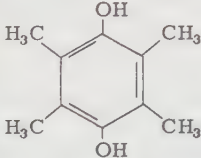
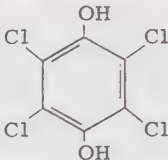
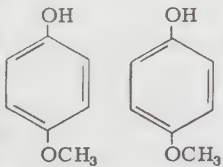
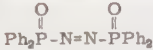
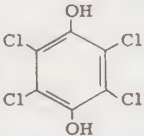
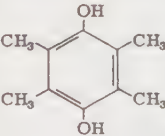
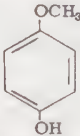
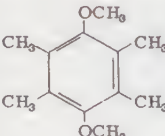
Versuch	$\text{Ph}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}\text{Ph}_2$ Addukt	Fp (Zers.) °C	Farbe	Löslichkeiten
48		155-156	lachsrosa	ll. THF, Dioxan, Eisessig, Methanol sl. CHCl_3 , Aceton, unl. Benzol, CCl_4 , Cyclohexan, H_2O
50		147-148	himbeer- rot	(vgl. oben) ll. Dioxan sl. CHCl_3 unl. Benzol
52		127-129	dunkel- rosa	ll. THF, Aceton l. Dioxan, Eisessig, Äthanol sl. CHCl_3 unl. Benzol, Cyclo- hexan, CCl_4
53		230-232	blaß- orange	l. THF sl. Dioxan unl. CHCl_3 , CCl_4 Äther, Benzol
54		177-178	violett- rosa	sl. THF, Dioxan unl. CH_2Cl_2 , CHCl_3 CCl_4 , Benzol
57		88-89	gold- orange	ll. CHCl_3 (blau), Dioxan (blau), Benzol (rot) sl. Cyclohexan unl. Äther

Tabelle 4 Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Lösungen (ν_m in cm^{-1} / ϵ_m in l/Mol·cm)

Verbindung		LM	$n \rightarrow \pi^*_{\text{Azo}}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{HC}}$	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{Azo}}$
		Dioxan	17800/26	ϵ_{Azo} : 32000/1200 34000/4300 36000/8900	39200/14300
	allein	Dioxan	---	33900/4000	($\epsilon_{39200}^{\text{HCh}}$: 130)
	+ Azo 1:1	Dioxan	17800/26	(ϵ_{33900} : 7400)	39200/14800
	allein	Dioxan	---	32400/7900	($\epsilon_{39200}^{\text{HCh}}$: 1600)
	+ Azo	CHCl_3	17750/27	32700/8100	(ϵ_{39200} : 16500)
	allein	Dioxan	---	34600/3700	($\epsilon_{39200}^{\text{HCh}}$: 800)
	+ Azo	CHCl_3	17850/23	(ϵ_{34600} : 8600)	39100/16500
	allein	Benzol	---	34400/4200	(Benzol)
		Benzol	17850/18	34600/13500	(Benzol)
	+ Azo 2:1	Dioxan	17850/27	34900/12200	39200/14200
	allein	Dioxan	---	34500/2000	(ϵ_{39200} : 500)
	+ Azo 1:1	CHCl_3	17650/25	(ϵ_{34500} : 5300)	39200/13600
	allein	CHCl_3	---	36250/600	(ϵ_{39200} : 240)
	+ Azo 1:1	CHCl_3	17700/20	(ϵ_{36250} : 9500)	39250/14300
	10:1	CHCl_3	17900/24	(ϵ_{36250} : 10800)	39100/14200
	100:1	CHCl_3	---	36200/950	(ϵ_{39200} : 640)

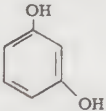
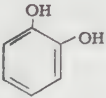
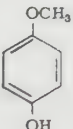
Die Diskussion erfolge anhand experimenteller und spektroskopischer Daten:

1) Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich:

Eine Auswahl gemessener Werte bringt Tabelle 4; das Ergebnis sei vorweggenommen: Alle Lösungen der Addukte oder die entsprechende gemeinsame Lösung der Komponenten zeigen innerhalb der Fehlergrenzen Additivität in Bandenlage und Extinktion. Neue, Ladungsübergängen nach (68) (I) oder (68) (II) zuzuordnende Absorptionen finden sich nicht. Dies gilt auch für das 1:2-Addukt mit Hydrochinon-monomethyläther (Versuch 57) sowie für Lösungen von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit unsubstituiertem, mit Tetrachlor- oder mit Tetramethyl-Hydrochinon-dimethyläther (Versuche 58, 59 und 60) innerhalb eines 1:100-Molverhältnisses. Damit ist unter der Annahme erfaßbarer Komplexbildungskonstanten und innerhalb der Genauigkeit der Methode die vollständige Dissoziation in Lösung bewiesen. Eine weitere Bestätigung hierfür liefern

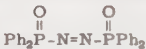
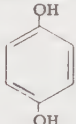
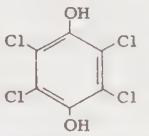
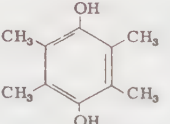
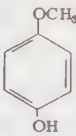
2) Molekulargewichtsbestimmungen, deren Mittelwerte (vgl. Versuche 48, 50, 52, 57) Tabelle 5 zusammenfaßt.

Tabelle 5 Kryoskopische (K) und ebullioskopische (E) Molekulargewichtsbestimmungen der Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Addukte

Versuch	Addukt mit	LM	MG _{ber.}	MG _{gef.}
48		Dioxan _K Eisessig _K THF _E	540	390 250 200 (→ 110)
50		Dioxan _K	540	290
52		Dioxan _K	540	310
57		Benzol _K Dioxan _K THF _E	678	(625 → 120) 270 200 (→ 160)

Kryoskopische Bestimmungen in Dioxan wichen bei größeren Einwaagen wegen Löslichkeitsüberschreitung gern nach zu hohen Werten ab; ebullioskopische Bestimmungen in Tetrahydrofuran waren wegen beginnender Zersetzung der Azo-Verbindung (vgl. 3.5, S. 38) zeitabhängig. Unerklärlich bleibt einzig die kryoskopische Bestimmung des Hydrochinon-monomethyläther-Addukts in Benzol, das hier im Gegensatz zur stets blauvioletten (Azo-Verbindung!) Lösungsfarbe aller Addukte rotviolett erscheint. Insgesamt erfährt jedoch der angenommene Zerfall der Komplexe in Lösung die gewünschte Bestätigung.

Tabelle 6 ^1H -NMR-Signale von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Addukten sowie den Einzelkomponenten in Benzol (B) und Dimethylsulfoxid (D); alle Angaben in τ

Verbindung		Kern _{Azo}	Kern _{HCh}	OH	sonstige
		D: 2.20-2.33 B: 1.85-2.0	---	---	---
	allein	---	D: 3.35	D: 1.36	---
	+ Azo	D: 2.25-2.34	D: 3.37	D: 1.37	---
	allein	---	---	D: 0 (breit)	---
	+ Azo	D: 2.25-2.35	---	D: ?	2.66-2.78
	allein	---	---	D: 2.80	CH ₃ unter D
	+ Azo	D: 2.3	---	D: 2.53	"
	allein	---	D: 3.22-3.30 B: 3.30	D: 1.13 B: 3.9-4.2	OCH ₃ , D: 6.33 B: 6.64
	+ Azo	D: 2.2-2.33 B: 1.85-2.0	D: 3.22-3.30 B: 3.33	D: 2.73 (?) B: 1.20(?) 3.65	D: 6.35 B: 6.65

3) ^1H -Kernresonanzmessungen sprechen empfindlich auf paramagnetische Substanzen (bis zu zehnfache Bandenverbreiterung, Bandenverschiebung, Verschwinden des TMS-Signal-"Wiggling") und die Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen an (z.B. Chemische Verschiebung der Phenylprotonen). Es war daher interessant, eine Deutung der in Tabelle 6 wiedergegebenen Kernresonanzsignale mit den Ergebnissen der Elektronenanregung sowie der Molekulargewichtsbestimmungen zu vergleichen.

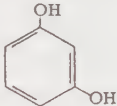
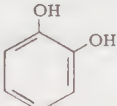
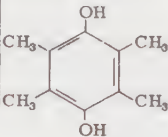
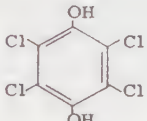
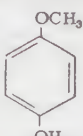
Vorstehende Signale erlauben folgende Rückschlüsse: Eine paramagnetische Spezies in einer der Lösungen ist auszuschließen, da weder Bandenverbreiterung noch -Verschiebung auftreten; das TMS-Signal-"Wiggling" ist normal. Gegen Ladungsübergänge spricht die Konstanz der ^1H -Signale von Hydrochinon und Hydrochinon-monomethyläther, bei letzterem bleiben auch die Methoxy-Protonensignale je nach Lösungsmittel konstant. Ganz allgemein ist die Aussage gestattet, daß nach den ^1H -NMR-Spektren die Komponenten in Lösung einzeln vorliegen. Die stark lösungsmittelabhängige Verschiebung der Phenolprotonen (Zuordnung unsicher) steht hierzu nicht unbedingt im Widerspruch, da auch eine Zugabe der Azo-Verbindung die Polarität des Lösungsmittels ändern muß.

Damit ist innerhalb der Genauigkeit der Meßmethodik gezeigt, daß sich Lösungen der Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Addukte als Summe der Einzelkomponenten erweisen. Sinnvoll ist damit nurmehr eine Untersuchung der Komplexe in Substanz.

4) IR-Spektren der Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Addukte wurden in Nujol- und Hostaflon-Suspensionen aufgenommen. Aus den ungemein bandenreichen Spektren seien in Tabelle 7 lediglich die Bereiche der O/H- und N/H- sowie der $\text{P}=\text{O}$ -Valenzfrequenz diskutiert, in denen eine Zuordnung auf geringere Schwierigkeiten stößt: Die breiten Phenolbanden der Hydrochinone sinken unter gleichzeitiger Verschärfung meist zu niedrigeren Frequenzen ab, die im Bereich der aufgespaltenen N/H-Frequenz des Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyls liegen. Auch die $\text{P}=\text{O}$ -Valenzfrequenzen der Addukte sind in Richtung auf die (durch Wasserstoffbrückenbindungen ?) erniedrigte $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung erniedrigt.

Die Untersuchungen an den neuen Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-Addukten führen damit zum Strukturvorschlag: Proton-Addition der phenolischen Hydroxyle an die basische Azogruppierung (vgl. Struktur III aus (68), S. 42) im festen Zustand; in Lösung Zerfall in die Komponenten unter Annahme einer kleinen Komplexbildungs-Konstante. Für diesen Sachverhalt - der noch durch z.B.

Tabelle 7 OH-, NH-, CH- und P=O-Valenzschwingungsfrequenzen von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinonen und den Einzelkomponenten aus Nujol/Hostaflon-Suspensionen (cm⁻¹). Schwache Banden sind mit w gekennzeichnet

Verbindung	NH _{Hydrazo}	OH _{HCh}	CH _{Arom.}	PO
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{Ph}_2\text{P}-\text{N}-\text{N}-\text{P}-\text{Ph}_2 \end{array}$	3290/3150	---	3040	1203
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{Ph}_2\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{P}-\text{Ph}_2 \end{array}$	---	---	3040	1232/1214
 allein + Azo	---	3240/3180	3040	---
 allein + Azo	---	3230	(3010)w	---
 allein + Azo	---	3440/3300	3040	---
 allein + Azo	---	3390	---	---
 allein + Azo	---	3320	---	---
 allein + Azo	---	3330	(3020)w	---
	3220	3220	(3040)w	1203
	3210	3210	(3040)w	1211
	3450/3220	3450/3220	3040	1202
	3325	3325	3040	1205
	3120	3120	3040	1211
	3260	3260	3040	1205

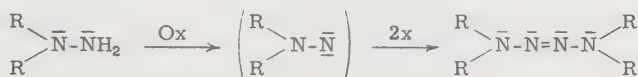
Diamagnetismus im festen Zustand zu bestätigen wäre - sprechen außer vorstehenden physikalischen Messungen auch gewichtige chemische Argumente: Das Hydrochinon-monomethyläther 2:1-Addukt, die Nichtexistenz von Hydrochinon-dimethyläther-Addukten sowie das Entstehen von Chinon und Phosphor-Hydrazin-Verbindungen bei thermischer Beanspruchung (Gleichung (67), S. 42).

Abschließend sei erwähnt, daß Azobenzol durch Hydrochinone nicht reduziert wird (Versuch 51), Azodicarbonester dagegen selbst Tetrachlor-Hydrochinon ohne Bildung entsprechender Zwischenkomplexe oxydiert (Versuch 55) während umgekehrt die Phosphor-Hydrazo-Verbindung Chloranil reduziert (Versuch 56); Tetraphenyl-azo-diphosphonyl geht schließlich mit p-Phenylendiamin bei Raumtemperatur ohne Adduktbildung eine Redoxreaktion ein (Versuch 61).

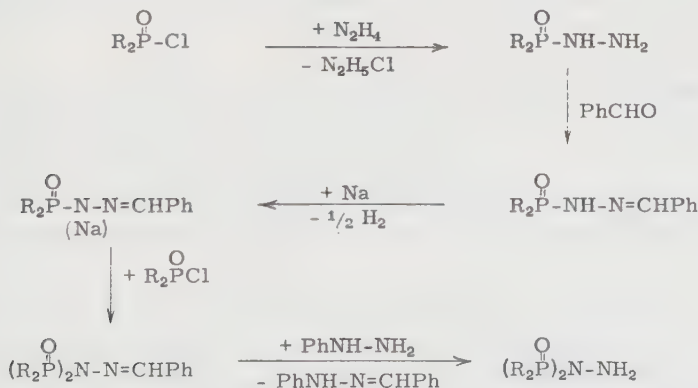
C) Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit informiert über zwei voneinander unabhängige Beiträge zur Chemie anorganischer Azoverbindungen: "Versuche zur Darstellung anorganischer Tetraze" (I) und "Reaktionen an der N=N-Doppelbindung in Tetraphenyl-azo-diphosphonyl" (II).

(I) Insgesamt scheint die Darstellung anorganischer Tetraze auf der klassischen Route über 1.1-disubstituierte Hydrazine



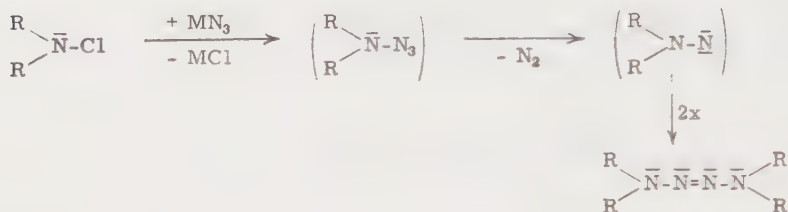
mühsam und - wie der erste Teil dieser Arbeit beweist - nicht beliebig übertragbar. So bleibt als wesentlicher Erfolg der zugehörigen Untersuchungen die Darstellung des - neben dem lange bekannten und auf anderem Wege zugänglichen Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) einzigen - anorganischen 1.1-disubstituierten Hydrazins auf dem kummervollen Weg einer fünfstufigen Synthese mit 23proz. Gesamtausbeute:



Die mannigfach variierte Oxydation des so erhaltenen Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylesters (R = OPh) führte unter den Reaktionsbedingungen nicht zu dem gesuchten Tetrazen, sondern unter Abspaltung von 50 Mol% Stickstoff zu Folgeprodukten, darunter vermutlich dem tetrasubstituierten Hydrazin



Um das, in seiner Übertragung auf anorganische Substituenten nur mäßig elegante Darstellungsverfahren für Tetrazene über die 1.1-Hydrazin-Stufe zu umgehen, wurde unterdessen mit der Ausarbeitung neuer Tetrazen-Synthesen begonnen. Das bei der Hydrazin-Oxydation als instabiles Zwischenprodukt postulierte Di-alkylamino-azen versuchen BOCK und KOMPA ¹ über eine Chloramin-Azidierung



zu erreichen und damit eine neue Tetrazen-Synthese nach der Brutto-Gleichung



zu begründen. Ob bei der kontrollierten Thermolyse des als Zwischenprodukt postulierten und schließlich in 25proz. Ausbeute isolierten Dimethylamin-azids Tetramethyl-tetrazen entsteht, ist noch offen.

(II) Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen zur "Chemie anorganischer Azo-Verbindungen" waren die von BOCK und RUDOLPH ² aufgefundenen Azo-diphosphonsäure-Derivate $\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$. Hier lag ein thermisch hinreichend stabiles Azo-System für Reaktivitäts-Studien vor. Würde es sich dem, in seinem vielfältigen Reaktionsvermögen einsam thronenden Azo-dicarbonester ebenbürtig erweisen?

Nach umfangreicher Literatur-Sammlung über bekannte Reaktionen an $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen wird im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit zunächst das wegen seiner Löslichkeitseigenschaften und seiner thermischen Stabilität als Beispiel ausgewählte Tetraphenyl-azo-diphosphonyl vorgestellt: Einer vergleichenden Diskussion der Absorptionsspektren von Azo-benzol, Azo-dicarbonester und Tetraphenyl-azo-diphosphonyl im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich nach Bandenlage und Bandenform, Absorptionsintensität und vermessenen Solvatochromie-Effekten folgt die Erörterung der Molekülgeometrie. Hier hatten eine rotviolette und eine blauviolette Kristallform zu cis/trans-Spekulationen

Anlaß gegeben; UV-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen sowie Dipol-Messungen führten jedoch für beide Formen zu den gleichen Resultaten. Das für eine symmetrische Azo-Verbindung erstaunliche Moment von 3.9 Debye-Einheiten ließ sich auf das allgemeine Problem der Rotations-Gruppenmomente zurückführen und schließlich ausgehend von der plausiblen Annahme vier energetisch gleichberechtigter Konfigurationen in befriedigender Übereinstimmung zu 4.05 Debye-Einheiten berechnen!

Dem Thema "Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl" wurde anschließend reichlich Genüge getan: Die bei Azo-dicarbon-ester beschriebenen Reaktionen - hier eingeteilt in Cyclo-Additionen, Additionen protonaktiver Verbindungen, Metallierung, Umsetzung mit reaktiven intermediärprodukten sowie Zersetzungsreaktionen - wurden an einzelnen Beispielen auch für Tetraphenyl-azo-diphosphonyl verifiziert. Nach dem angegebenen Übersichts-schema (S. 53) überstreichen die untersuchten Reaktionstypen von DIELS-ALDER-Addition und elektrophiler Kernsubstitution bis zur Radikalkette mit Benzaldehyd und der Substitution aktiver Methylengruppen das gleiche bunte Spektrum wie die bekannten Reaktionen des Azo-dicarbonesters. Nicht enthalten sind in vorstehender schematischer Zusammenfassung die uneinheitlich verlaufenden Diazoalkan-, Azid- und Tetrazen-Umsetzungen mit Tetraphenyl-azo-diphosphonyl, zu deren endgültiger Klärung noch mancher Stein zum anderen zu fügen ist. Gesondert hingewiesen sei auf die neuen Komplexe von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit Hydroxy-Aromaten, die bei Versuchen zur Eingrenzung des Oxydationspotentials mit verschiedenen Hydrochinonen anfielen und für die nach umfangreichen JR-, UV- und ^1H -NMR-Untersuchungen eine Protonaddukt-Struktur an die basische Azo-Gruppierung wahrscheinlich ist. Damit ist zugleich das Gebiet bekannter Analog-Reaktionen zum Azo-dicarbonester verlassen, der Hydrochinone glatt und ohne faßbare Zwischenstufen zu Chinonen oxydiert.

Trotz des Erfolges der vorliegenden Arbeit im Nachweis des äquivalenten Reaktionsvermögens von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl, die im Vergleich mit anderen Azo-Verbindungen wichtige Hypothesen für eine Theorie der Substituenten-Effekte auf die N=N-Doppelbindung zuläßt, mußten auch hier zahlreiche neueröffnete Möglichkeiten zunächst ungenutzt bleiben: In Vorversuchen ließen sich türkisfarbene Kobalt-, zitronengelbe Eisen- und hellgelbe Palladium-Komplexe isolieren. Die neue Methode, Dipolmomente aus Rotations-Gruppenmomenten unter Annahme definierter Konfigurationen zu berechnen, ist sicherlich auf das Fumar/Malein-Problem anzuwenden. Schließlich wird in weiterhin geplanten Untersuchungen auch der Vorschlag gezielter Reaktionsanregung an der N=N-Doppelbindung durch Einstrahlen des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges verfolgt.

D) Beschreibung der Versuche

1. Ausgangsmaterialien

Die zur Darstellung asymmetrisch substituierter Hydrazine (2.2., S. 6) sowie zur Untersuchung von Reaktionen an der N=N-Doppelbindung des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls (3., S. 29) benötigten Ausgangsmaterialien wurden wie folgt erhalten:

Ditosylamin $(\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ¹¹¹ aus Natrium-tosylamid und Tosylchlorid in 40proz. Ausbeute.

Natrium-dicyanamid $\text{Na N}(\text{CN})_2$ ¹¹² aus Di-natrium-cyanamid und Bromcyan in 66proz. Ausbeute.

Hydroxylamin-O-sulfonsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ¹¹³ durch Entwässerung eines teilweise hydrolysierten Präparates mit 60proz. Oleum in konzentrierter Schwefelsäure.

Dimesylamin $(\text{CH}_3-\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ¹¹⁴ mit $\text{Fp} = 148-150^\circ\text{C}$ durch SCHOTTEN-BAU-MANN-Reaktion von Mesylchlorid und Mesylamin $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ mit $\text{Fp} = 84-85^\circ\text{C}$, letzteres aus Mesylchlorid und trockenem Ammoniak-Gas in Benzol ¹¹⁵.

Phosphonsäure-diphenylester-chlorid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ ¹¹⁶ mit $\text{Kp}^{0.1} = 180^\circ\text{C}$ aus Phosphoroxychlorid und Phenol.

Diphenyl-phosphoroxychlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCl}$ ¹¹⁶ mit $\text{Kp}^{0.0001} = 164-166^\circ\text{C}$ aus Diphenylphosphorsäure und Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid mit 85proz. Ausbeute; Diphenylphosphorsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POOH}$ ¹¹⁷ durch Oxydation von Diphenyl-dithio-phosphorsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSSH}$ mit konzentrierter Salpetersäure in 96proz. Ausbeute; letztere aus Benzol und Phosphorpentasulfid durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion ¹¹⁷ mit 68proz. Ausbeute.

Hydrazin-phosphonsäure-diphenylester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ ¹¹⁸ mit $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ aus 85proz. Hydrazinhydrat und Phosphonsäure-diphenylester-chlorid in Äthanol mit 60proz. Ausbeute.

Diazomethan CH_2N_2 ¹¹⁹ in ätherischer Lösung aus Nitrosomethylharnstoff und Kaliumhydroxid.

Diphenyl-diazomethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$ ¹²⁰ mit $\text{Fp} = 28^\circ\text{C}$ aus Benzophenonhydrazon und frisch gefälltem gelben Quecksilberoxid in trockenem Benzol; Benzophenonhydrazon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$ ¹²¹ mit $\text{Fp} = 98^\circ\text{C}$ aus Benzophenon und Hydrazinhydrat in Glykol.

Diphenylphosphinoxid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PHO}$ ¹²² mit $\text{Fp} = 53^\circ\text{C}$ in 60proz. Ausbeute aus Phenylmagnesiumbromid und Diäthylphosphit.

Natrium-trichloracetat $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Na}$ durch Eindunsten einer Lösung äquimolarer Mengen Trichlor-essigsäure und Natriumbicarbonat bei 10^{-4} Torr über Phosphorpentoxid.

Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform-Lösung ¹²³ aus Natriumazid und verdünnter Schwefelsäure.

N-Aminopiperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N-NH}_2$ ¹²⁴ mit $\text{Kp}^{780} = 140-145^\circ\text{C}$ durch Reduktion von N-Nitrosopiperidin $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N-NO}$ mit Zinkstaub in Essigsäure, letzteres durch Nitrosierung von Piperidin mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung ¹²⁴.

Phenylazid $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_3$ ¹²⁵ aus Phenyldiazonium-perbromid mit konz. Ammoniak.

Wasserfreies Hydrazin aus Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid und Nachentwässerung über Bariumoxid ¹²⁸.

Wasserfreies Kobalt(II)-chlorid CoCl_2 durch Erhitzen von kristallwasserhaltigem Kobalt(II)-chlorid auf 180°C bei 10^{-4} Torr.

Duro-hydrochinon $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4(\text{OH})_2$ ¹²⁷ mit $\text{Fp} = 235^\circ\text{C}$ in 50proz. Ausbeute durch Reduktion von Durochinon mit Zinkstaub in Eisessig; Durochinon $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4\text{O}_2$ aus Durol in drei Stufen ¹²⁸.

Tetrachlor-hydrochinon $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ ¹²⁹ mit $\text{Fp} = 231-232^\circ\text{C}$ in 99proz. Ausbeute durch Reduktion von Chloranil mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor.

Hydrochinon-monomethyläther $\text{CH}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ¹³⁰ mit $\text{Fp} = 52-53^\circ\text{C}$ durch Methylierung von Hydrochinon mit Dimethylsulfat.

Hydrochinon-dimethyläther $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ ¹³¹ mit $\text{Fp} = 56^\circ\text{C}$ durch Methylierung von Hydrochinon mit Dimethylsulfat.

Tetrachlorhydrochinon-dimethyläther $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_2$ mit $\text{Fp} = 162-163^\circ\text{C}$ in 67proz. Ausbeute aus Tetrachlor-hydrochinon mit Dimethylsulfat.

Dimethoxydurol $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4(\text{OCH}_3)_2$ ¹³² mit $\text{Fp} = 111-112^\circ\text{C}$ durch reduktive Methylierung von Durochinon mit Natriumthionit/Dimethylsulfat in 71proz. Ausbeute.

2. Analysenmethoden und Aufnahme der Spektren

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. In phosphorhaltigen Verbindungen liegt der gefundene Kohlenstoffwert häufig außerhalb der üblichen Fehlergrenze von $\pm 0,2\%$ ¹³³. Die Stickstoff- und ein Großteil der C/H-Analysen wurden von CH. SCHNEIDER aus dem eigenen Arbeitskreis ausgeführt; weitere C/H-Analysen im Mikroanalytischen Labor des hiesigen Institutes für Organische Chemie.

Hydrazin läßt sich nach KOLTHOFF ¹³⁴ bromatometrisch erfassen.

Phosphor wurde gravimetrisch als Phosphor-ammonium-molybdat im Mikro-analytischen Laboratorium des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr bestimmt.

Chlorid wurde nach Mohr titriert, Säurechloride zuvor mit 2n Natronlauge verseift.

Die Gehaltsbestimmung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure erfolgte jodometrisch ¹³⁵:

$$\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H} + 2 \text{HJ} \longrightarrow \text{J}_2 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$$

Molekulargewichte ließen sich kryoskopisch in einer BECKMANN-Apparatur oder nach RAST in Campher bestimmen; ebullioskopisch in einer Apparatur nach SWIETOSLAWSKI. Bei geringen Substanzmengen wurden im Physikalischen Laboratorium des hiesigen Institutes für Organische Chemie Molekulargewichte über Lösungs-Verdampfungswärmen in einem Dampfdruck-Osmometer 301 A der Fa. MECHROLAB/Calif. gemessen.

Thermische Zersetzungen führten wir in einer Hochvakuum-Apparatur durch. Den freigesetzten Stickstoff förderte eine TOEPLER-Pumpe in ein geeichtes Volumen; die allgemeine Gasgleichung ergibt die Molzahl n.

Dipolmomente maß ein Dipolmeter TYP DM O 1 der Fa. SLEVOGT, Weilheim/Obb. nach einer Meßmethode von E. WEISS ¹³⁶, die Auswertung geschah nach dem HEDESTRAND-Verfahren. Eine weitere Messung erfolgte in einem zweiten Gerät des gleichen Typs.

Ultraviolett-Spektren registrierte ein PERKIN-ELMER Spectracord 4000 A.

Die zu Solvatochromie-Untersuchungen benutzten Lösungsmittel wiesen die folgenden Brechungsindizes auf:

	n_D gef.	T(°C)	n_D Lit.	T(°C)
Äthanol	1.3622	18.5	1.3624	18.4
Chloroform	1.4455	18.0	1.4464	18.0
Aceton	1.3588	19.5	1.3589	19.5
Dioxan	1.4225	20.0	1.4225	20.0
Benzol	1.5018	19.5	1.5011	20.0
Cyclohexan	1.4291	15.5	1.4290	15.5

Infrarot-Spektren vermaß ein PERKIN-ELMER Infrarot-Spektrograph Modell 21 mit NaCl-Prisma. Die Substanzen gelangten in Nujol- und Hostaflon-Suspensionen zur Messung.

3. Darstellung 1.1-disubstituierter Hydrazine

3.1. Versuche zur Stickstoffketten-Verlängerung anorganischer Amine

Versuch 1: Umsetzung von Ditosylamin mit Natriumnitrit

2 g (6.2 mMol) Ditosylamin wurden in je 50 ml Eisessig und Wasser unvollständig gelöst, auf 0°C gekühlt und unter Rühren innerhalb einer halben Stunde 0.5 g (7.2 mMol) Natriumnitrit in 50 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wurde bei 30°C im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser aufgeschlämmt und nach Abfiltrieren mit wenig Wasser gewaschen. Erhalten 1.4 g = 70% d.Th. eines farblosen Produktes mit einem Fp = 165°C (Ditosylamin Fp = 166°C).

N-Bestimmung: 9.674 mg Substanz; 0.446 ml N₂ bei 21°C und 729 Torr.

C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ S ₂ (325.41)	Ber. N 4.31
	Gef. N 3.82

Versuch 2: Umsetzung von Ditosylamin mit Isoamylnitrit

4 g (12.6 mMol) Ditosylamin wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit 3.5 g (25 mMol) Isoamylnitrit versetzt. Der mit einem CaCl₂-Rohr verschlossene Kolben blieb zwei Tage stehen. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile blieben 3.2 g = 80% d.Th. farbloser Rückstand mit Fp = 164°C.

N-Bestimmung: 11.647 mg Substanz; 0.459 ml N₂ bei 19°C und 716 Torr.

C ₁₄ H ₁₅ NO ₄ S ₂ (325.41)	Ber. N 4.31
	Gef. N 3.74

Versuch 3: Umsetzung von Ditosylamin mit Chloramin

Eine Lösung von 16.3 g (0.05 Mol) Ditosylamin, 1.25 g (0.025 Mol) Chloramin (= 10.8 ml einer 11.7proz. Lösung), 0.2 g Gelatine und 2 g (0.05 Mol) Ätzkali in Wasser wurde 2 Stunden bei 0°C und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach abschließendem 10 Minuten Erhitzen wurde ein Viertel der alkalischen Reaktionslösung mit Petroläther ausgezogen. Nach Abdampfen des Petroläthers blieb kein Rückstand. Beim Ansäuern der restlichen Lösung fielen 12.1 g = 74.2% d.Th. eines farblosen Niederschlages mit einem Fp = 163°C aus

(Ditosylamin Fp = 166°C).

N-Bestimmung: 15.730 mg Substanz; 0.625 ml N₂ bei 23°C und 710 Torr.

C₁₄H₁₅NO₄S₂ (325.41) Ber. N 4.31

Gef. N 4.38

Versuch 4: Umsetzung von Natrium-dicyanamid mit Chloramin

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 13.3 g (0.15 Mol) Natrium-dicyanamid, 8.4 g (0.15 Mol) Ätzkali und 0.2 g Gelatine in 150 ml Wasser wurde unter Rühren innerhalb von 5 Minuten mit 50 ml einer 12.5proz. wässrigen Chloraminlösung (0.14 Mol) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei 0°C und weiterem 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde anschließend 10 Minuten auf 90°C erhitzt. Die alkalische Reaktionslösung wurde wie folgt aufgearbeitet:

a) Nach Ansäuern mit 7 ml Essigsäure und Zugabe von 3 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurde unter heftigem Rühren auf 60°C erhitzt. Dabei schieden sich etwa 1 g eines farblosen Niederschlages mit 28.98% Stickstoff (3.426 mg Substanz; 0.919 ml N₂ bei 23°C und 712 Torr) ab, für das gesuchte Dicyan-benzalhydrazon (NC)₂N-N=CH-Ph berechnen sich dagegen 31.29% Stickstoff. Die Restlösung wurde dreimal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt, mit 2 g Oxalsäure in 50 ml Wasser versetzt und eine Stunde gerührt. Nach Abziehen des Äthers wurde der Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation entfernt, die Lösung eingengt und auf 0°C gekühlt. Es schied sich kein schwerlösliches Oxalat aus.

b) 30 ml der Reaktionslösung wurden neutralisiert und mit einer Lösung von 2 g Oxalsäure in 30 ml Wasser versetzt. Es schied sich auch nach Eindampfen und Kühlen der Lösung auf 0°C kein schwerlösliches Oxalat ab.

c) 40 ml der Lösung wurden auf 10 ml eingedampft, der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Stickstoffbestimmung nach fraktionierter Fällung (1.796 mg Substanz; 0.778 ml N₂ bei 23°C und 712 Torr) bestätigte die Rückisolierung der Ausgangsverbindung.

NaC₂N₃ (89.04) Ber. N 47.20

Gef. N 46.80

d) Die Reaktionslösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Kaliumbromatlösung titriert; Verbrauch 0.01 ml. Eine Blindtitration mit Natrium-dicyanamid ergab ebenfalls keinen Bromatverbrauch.

Versuch 5: Umsetzung von Amin-di(kaliumsulfonat) mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Eine auf 0°C gekühlte wässrige Lösung von Amin-di(kaliumsulfonat) (1 Mol) und Kaliumhydroxid (2.2 Mol) wurde mit einer ebenfalls auf 0°C gekühlten Lösung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure (1 Mol) versetzt und unter Kühlung sowie anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von weiteren 0.8 Mol Kaliumhydroxid wurde vom Unlöslichen abgesaugt und durch Umkristallisieren aus 1n Kalilauge reines Hydrazin-1,1-di(kaliumsulfonat) in 46proz. Ausbeute (Literatur ¹²: 50%) erhalten.

N-Bestimmung: 4.835 mg Substanz; 0.427 ml N₂ bei 24°C und 719 Torr.

K ₂ H ₂ N ₂ O ₆ S ₂ (268.36)	Ber. N 10.44
	Gef. N 10.59

Versuch 6: Umsetzung von Ditosylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure unter Kühlung

Eine wässrige Aufschlammung von 16.3 g (0.05 Mol) Ditosylamin in 120 ml Wasser wurde mit 6.2 g (0.11 Mol) Kaliumhydroxid versetzt, wobei das Kaliumsalz des Amins als voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach Kühlen auf 0°C wurde unter heftigem Rühren eine auf 0°C gekühlte Lösung von 5.6 g (0.05 Mol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 20 ml Wasser zugegeben. Nach 3stündigem Rühren bei 0°C und 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit weiteren 0.8 g (0.05 Mol) Kaliumhydroxid versetzt. Der aus der alkalischen Lösung abfiltrierte Niederschlag (13.2 g) schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser bei 330°C und besteht nach Analyse aus Kalium-ditosylamid.

N-Bestimmung: 18.625 mg Substanz; 0.791 ml N₂ bei 21°C und 715 Torr.

KC ₁₄ H ₁₄ NO ₄ S ₂ (363.50)	Ber. N 3.86
	Gef. N 3.71

Für 1,1-Ditosyl-hydrazin berechnen sich 8.25% Stickstoff.

Versuch 7: Umsetzung von Ditosylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in saurem Medium

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 16.3 g (0.05 Mol) Ditosylamin und 3.0 g (0.075 Mol) Natriumhydroxid in 120 ml Wasser wurde mit 5.6 g (0.05 Mol)

Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf die in Versuch 5 beschriebene Weise umgesetzt. Die erhaltene Reaktionslösung reagierte sauer (Zersetzung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure) und es hatte sich kein Niederschlag abgeschieden. Nach Versetzen der Lösung mit Natriumhydroxid und Einengen auf ein Drittel des Lösungsvolumens fiel ein farbloser Niederschlag von Natrium-ditosylamid aus.

N-Bestimmung: 14.122 mg Substanz; 0.624 ml N₂ bei 21°C und 708 Torr.

NaC ₁₄ H ₁₄ NO ₄ S ₂ (347.39)	Ber. N 4.03
	Gef. N 3.82

Versuch 8: Umsetzung von Ditosylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure bei 100°C

Zu einer auf dem Dampfbad erhitzten Lösung von 6.5 g (0.02 Mol) Ditosylamin und 1.2 g (0.02 Mol) Kaliumhydroxid in 50 ml Wasser wurden unter Rühren die Lösungen von 2.5 g (0.04 Mol) Kaliumhydroxid und 2.5 g (0.02 Mol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure in je 10 ml Wasser innerhalb von 15 Minuten gleichzeitig aus zwei Büretten zugetropft. Nach weiteren 15 Minuten wurde das Wasser im Vakuum abgezogen und der trockene Rückstand mit Benzol soxhletiert. Die Extraktionslösung wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei hinterblieben 0.7 g einer gelblichen Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Fp = 136-138°C aufwies (Tosylamin Fp = 137°C).

N-Bestimmung: 6.259 mg Substanz; 0.490 ml N₂ bei 27°C und 717 Torr.

C ₇ H ₉ NO ₂ S (171.22)	Ber. N 8.18
	Gef. N 8.24

Versuch 9: Umsetzung von Ditosylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure im Molverhältnis 3:1

In die siedende alkalische Lösung von 16.25 g (0.05 Mol) Ditosylamin in Wasser wurde eine auf 0°C gekühlte Lösung von 1.95 g (0.017 Mol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure in 10 ml Wasser eingetropft. Nach Ansäuern der alkalischen Reaktionslösung mit Eisessig und Zugabe von 5 g frisch destilliertem Benzaldehyd wurde unter Rühren auf 60°C erhitzt und nach dem Abkühlen mit dreimal 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit 6 g Oxalsäure-dihydrat und 100 ml Wasser 1 Stunde gerührt. Nach Abziehen des Äthers und Abdestillieren des Benzaldehyds mit Wasserdampf wurde die Lösung eingengt und auf 0°C gekühlt; 1.1-Ditosyl-hydrazin schied sich nicht ab.

Versuch 10: Umsetzung von Dimesylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 3.5 g (0.02 Mol) Dimesylamin und 1.2 g (0.02 Mol) Kaliumhydroxid in 20 ml Wasser wurde unter Rühren langsam mit den wässrigen Lösungen von 2.4 g (0.04 Mol) Kaliumhydroxid und 1.1 g (0.01 Mol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure versetzt. Nach 2stündigem Stehenlassen im Kühlbad und über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Wasser im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit absolutem Äthanol extrahiert. Die nach Abziehen des Alkohols erhaltenen hygroskopischen Kristalle bestanden aus Kaliumdimesylamid.

N-Bestimmung: 4.133 mg Substanz; 0.255 ml N₂ bei 23°C und 720 Torr.

KC ₂ H ₅ NO ₄ S ₂ (211.31)	Ber. N 6.61
	Gef. N 6.61

3.2. Darstellung von Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester

Versuch 11: Benzalhydrazon-phosphonsäure-diphenylester

2.6 g (0.01 Mol) Hydrazin-phosphonsäure-diphenylester und 1.1 g (0.01 Mol) frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 99proz. Äthanol 45 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisierte das Reaktionsprodukt aus; Einengen der Mutterlauge ergab eine kristallisierte Zweitfraktion. Die abgenutzten Kristalle wurden über P₂O₅ getrocknet; erhalten wurden insgesamt 3.1 g (88% d.Th.) mit Fp = 114-115°C. Zur Analyse kristallisierte der Benzalhydrazon-phosphonsäure-diphenylester PhCH=N-NH-PO(OPh)₂ zweimal aus Äthanol.

C/H-Bestimmung: 2.905 mg Substanz; 6.900 mg CO₂ und 1.270 mg H₂O

N-Bestimmung: 3.682 mg Substanz; 0.272 ml N₂ bei 26°C und 724 Torr.

C ₁₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ P (352.34)	Ber. C 64.77 H 4.86 N 7.95
	Gef. C 64.82 H 4.89 N 7.87

Versuch 12: Umsetzung von Benzalhydrazon-phosphonsäure-diphenylester mit Natrium und Phosphonsäure-diphenylester-chlorid

Ansatz I:

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 0.46 g (0.02 Mol) Natrium in 20 ml siedendem Toluol zerstäubt. Der ULTRA-TURRAX wurde gegen einen KPG-Rührer ausgewechselt und bei 20°C unter

Rühren eine Lösung von 7 g (0.02 Mol) des Hydrazons in 50 ml Toluol rasch eingetropft. Unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung des Reaktionsgemisches bildete sich das Natriumsalz des Hydrazons als farblose breiige Masse. Nach dem Abkühlen wurden bei Raumtemperatur 5.4 g (0.02 Mol) Phosphonsäure-di-phenylester-chlorid in 10 ml Toluol dazugefügt; das Natriumsalz des Hydrazons reagierte mit dem zutropften Säurechlorid momentan unter Erwärmung der Reaktionslösung. Die entstandene klare gelbe Lösung trübte sich beim Stehen über Nacht und schied nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad einen Niederschlag ab, der sich auch durch eine Glasfritte G3 nicht filtrieren ließ. Daraufhin wurde nach Zentrifugieren die überstehende klare Lösung abpipettiert und der zurückgebliebene Niederschlag mehrmals mit Toluol gewaschen und zentrifugiert; erhalten 1.24 g Natriumchlorid (ber. 1.17 g). Die klare Toluol-Lösung wurde im Hochvakuum eingedunstet und 11.1 g eines hochviskosen Öles gewonnen. Alle Versuche zur Kristallisation des in den üblichen organischen Lösungsmitteln leichtlöslichen und in Petroläther unlöslichen Öles verliefen negativ.

N-Bestimmung: 16.356 mg Substanz; 0.682 ml N₂ bei 25°C und 728 Torr.

Molekulargewicht: 241.4 mg Substanz; 21.9 g Benzol, Schmelzpunktsdepression 0.125°C

C ₃₁ H ₂₆ N ₂ O ₅ P ₂ (584.52)	Ber. N 4.79
	Gef. N 4.48
Mol-Gew.	450

Die versuchte Reinigung durch Destillation bei 10⁻⁴ Torr blieb ebenfalls erfolglos: Bei 120°C wurde in der 1.Vorlage ein gelber Festkörper aufgefangen, der nach Umkristallisieren aus Äthanol gelbe Kristalle mit dem Fp = 90°C ergab (I). Im Intervall 160-240°C Badtemperatur ging eine gelbe Flüssigkeit (II) über. Im Kolben verblieb ein harziger Rückstand (III).

N-Bestimmung:	I	4.188 mg Substanz; 0.570 ml N ₂ bei 26°C u. 719 Torr entsprechend 14.41 % N
	II	13.391 mg Substanz; 0.836 ml N ₂ bei 22°C u. 719 Torr entsprechend 6.69 % N
	III	12.014 mg Substanz; 1.040 ml N ₂ bei 24°C u. 719 Torr entsprechend 9.22 % N

Ansatz II:

Die Wiederholung von Ansatz I mit den zehnfachen Mengen ergab: Bei der Zugabe des Hydrazons zur Natriumsuspension und bei der Zugabe des Säurechlorids zum Natriumsalz wurde mit einem CO_2 /Petroläther-Bad gelegentlich gekühlt; die Temperatur der Lösung stieg nicht über 40°C . Nach beendeter Reaktion wurden zwei Drittel des Lösungsmittels bei 100°C im Vakuum entfernt, dabei fiel der größte Teil des bei der Reaktion gebildeten Natriumchlorids aus; der Rest setzte sich nach mehrstündigem Erhitzen auf 100°C ab. Nach Abzentrifugieren und vollständigem Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum blieben 113 g gelbes Öl (97 % d.Th.), das nach eintägigem Stehen durchkristallisierte. Die mit 50proz. wäßrigen Äthanol angeteigte Kristallmasse wurde unter Eiskühlung gerade mit soviel reinem Äthanol versetzt, daß die Kristalle abgenutscht werden konnten. Waschen mit wenig Äthanol und Trocknen ergab 25 g mit $\text{Fp} = 66-68^\circ\text{C}$. Die Mutterlauge wurde vollständig vom Lösungsmittel befreit, mit Impfkristallen versetzt und auf gleiche Weise wie die Hauptmenge noch zweimal aufgearbeitet. Es kristallisierten nochmals 14 g des disubstituierten Hydrazons aus, entsprechend einer Gesamtausbeute von 39 g = 45 % d.Th. Eine kleine Menge des Benzalhydrazon-diphosphonsäure-tetraphenylesters $\text{PhCH=N-N(PO(OPh)}_2)_2$ wurde zur Analyse mehrmals aus 96proz. Äthanol bis zur Schmelzpunktskonstanz $\text{Fp} = 78-80^\circ\text{C}$ umkristallisiert.

C/H-Bestimmung: 3.299 mg Substanz; 7.580 mg CO_2 und 1.300 mg H_2O

N-Bestimmung: 7.358 mg Substanz; 0.336 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (584.52)

Ber. C 63.70 H 4.48 N 4.83

Gef. C 63.07 H 4.48 N 4.79

Ansatz III:

In einem weiteren Versuch wurden 137 g Syrup mit 35 ml Äthanol (etwa 20 Gew.-%) verrührt, geimpft, 2 Tage auf 0°C gekühlt, mit Äthanol/Petroläther verdünnt, einige Zeit auf -10°C gekühlt und abgenutscht. Erhalten wurden 54 g (39 % d.Th.) Rohprodukt, aus der Mutterlauge kristallisierte nichts mehr.

Ansatz IV:

Die Lösung von 134 g Syrup in 55 ml Äthanol wurde mit Impfkristallen versetzt und längere Zeit auf 0°C gekühlt. Nach Abnutschen von 36 g Rohprodukt (27 % der eingesetzten Menge) wurde der zurückgewonnene Syrup wieder mit der

Hälfte seines Volumens Äthanol gelöst und ergab nochmals 16 g Rohprodukt. Die restlichen 71 g Syrup kristallisierten nicht mehr. Gesamtausbeute 52 g = 39 % d.Th.

Versuch 13: Umsetzung von Benzalhydrazon-diphosphonsäure-tetraphenylester mit Phenylhydrazin

Ansatz I:

2.9 g (5 mMol) des in Versuch 12/I erhaltenen Syrups wurden mit 0.54 g (5 mMol) frisch destilliertem Phenylhydrazin in 15 ml Äthanol 75 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen in Eiswasser kristallisierten 0.3 g gelbliche Nadeln, Fp = 153-158°C (Benzal-phenylhydrazon Fp = 155°C) und nach Eindampfen des Filtrats weiter 0.5 g, insgesamt 80 % d.Th.. Nach Einengen des Filtrats unter Erhitzen schied sich aus der alkoholischen Lösung ein rotes Öl ab, das in einem kleinen Scheidetrichter noch heiß abgetrennt wurde. Öl und äthanolische Lösung wurden über P_2O_5 vom Alkohol befreit, erhalten 1.4 g Öl (I) und 1.1 g Rückstand (II).

N-Bestimmung:	I	20.140 mg Substanz; 1.145 ml N_2 bei 25°C und 719 Torr entsprechend 6.04 % N
	II	12.698 mg Substanz; 0.965 ml N_2 bei 24°C und 719 Torr entsprechend 8.10 % N

Für Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester berechnen sich 5.64 % Stickstoff.

Ansatz II:

2.92 g (5 mMol) disubstituiertes Hydrazon wurden mit 0.54 g (5 mMol) Phenylhydrazin in 10 ml Benzol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und mehrere Tage stehengelassen. Bei 100°C wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen; der in der Hitze flüssige Kolbenrückstand kristallisierte beim Erkalten. Die Kristallmasse wurde mit 50proz. Äthanol verrührt, abgenutscht und gewaschen; das Filtrat hinterließ nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum keinen Rückstand. Das kristalline Reaktionsgemisch wurde in siedendem 96proz. Äthanol gelöst, beim Abkühlen kristallisieren 0.5 g Benzal-phenylhydrazon (Fp = 151-155°C) aus. Nach dem Einengen des Filtrats blieben 1.5 g einer farblosen Substanz, die von 104-110°C schmolz. Sie war löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther; mit Äther/Petroläther digeriert, abgenutscht und aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert, Fp = 113-114°C.

Ansatz III:

Bei der Nacharbeitung des Ansatzes II wurde Phenylhydrazin in 20proz. Überschuß eingesetzt und nach Entfernung des Benzols der Rückstand aus 80proz. Äthanol umkristallisiert. Nach sehr langsamem Abkühlen auf 30-35°C konnten 0.8 g (80% d.Th.) Benzal-phenylhydrazon (Fp = 150-155°C) abgenutscht werden. Aus dem Filtrat kristallisierten bei 0°C 2.2 g Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester mit Fp = 109°C. Das Produkt wurde mit Äther/Petroläther (2:1) digeriert, aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Lösungsmittels die restlichen 0.2 g Nebenprodukt Benzal-phenylhydrazon isoliert. Die so erhaltenen 2 g = 81% d.Th. Rohprodukt wurden dreimal aus Äthanol umkristallisiert und hatten nach dem Trocknen über P_2O_5 einen Fp = 114-116°C.

C/H-Bestimmung: 3.188 mg Substanz; 6.833 mg CO_2 und 1.300 mg H_2O

N-Bestimmung: 4.106 mg Substanz; 0.205 ml N_2 bei 24°C und 720 Torr.

Molekulargewicht: 76.9 mg Substanz; 30.4 g Chloroform, Siedepunktserhöhung 0.02°C

$C_{24}H_{22}N_2O_6P_2$ (496.41)

Ber. C 58.07 H 4.47 N 5.64

Gef. C 58.49 H 4.56 N 6.04

Mol-Gew. 491

Ein zehnfacher Ansatz lieferte nach langsamem Abkühlen auf 30-35°C analog III 81% d.Th. = 20 g Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester $H_2N-N(PO(OPh)_2)_2$.

3.3 Oxydationsversuche an 1.1-disubstituierten Hydrazinen

Versuch 14: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Quecksilberoxid in Wasser

Eine Lösung von 5.4 g (0.02 Mol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) in 200 ml destilliertem Wasser wurde bei Raumtemperatur mit 4.3 g (0.02 Mol) Quecksilberoxid 90 Minuten lang kräftig gerührt. Es entwickelte sich ein Gas, die Lösung reagierte nach Beendigung des Versuches sauer. Nach Absetzen des feinverteilten grauen Quecksilbers wurde die Lösung abpipettiert und zur Entfernung restlichen Quecksilbers zentrifugiert. Eine Hälfte der Lösung wurde mit reichlich Aceton versetzt, wobei 0.8 g eines hellgrauen stickstoff-freien Pulvers ausfielen. Die andere Hälfte der Lösung wurde bei 100°C im Vakuum zur Trockne gebracht; es hinterblieben 1.9 g farblose Kristalle mit 3.70% Stickstoff (6.592 mg Substanz; 0.230 ml N_2 bei 23°C und 714 Torr). Es berechnen sich für das entsprechende

Tetrazen $X_2N-N=N-NX_2$ 10.52 %, für Ausgangsmaterial X_2N-NH_2 10.44 % und für Tri(kaliumsulfonat)-amin NX_3 3.78 % Stickstoff.

Versuch 15: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Quecksilberoxid in wäßrigem Kaliumhydroxid

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer wurde eine eisgekühlte Lösung von 5.4 g (0.02 Mol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) und 0.3 g (0.005 Mol) Kaliumhydroxid in 210 ml destilliertem Wasser mit 4.3 g (0.02 Mol) Quecksilberoxid 7 Stunden gerührt. Nach einer Stunde setzte Gasentwicklung ein. Nach 10 Stunden Reaktionsdauer reagierte die Lösung neutral und wurde erneut mit 0.8 g (0.015 Mol) Kaliumhydroxid versetzt. Nach weiterem elfstündigen Rühren war das gesamte Quecksilberoxid reduziert; die Lösung reagierte neutral.

Aus der vom Quecksilber abzentrifugierten Lösung fiel sowohl mit Aceton (I) als auch mit Äthanol (II) ein Niederschlag aus.

N-Bestimmung:	I	8.310 mg Substanz; 0.171 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr, entsprechend 2.17 % N
	II	3.110 mg Substanz; 0.079 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr, entsprechend 2.68 % N

Versuch 16: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Quecksilberoxid in Pyridin

1.3 g (5 mMol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) und 1.1 g (5 mMol) Quecksilberoxid wurden in 30 ml trockenem Pyridin 13 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei fand keine Quecksilberabscheidung statt.

Nach Zugabe von 10 ml Wasser zur siedenden Lösung begann nach wenigen Minuten die Schwarzfärbung des Quecksilberoxids. Nach 30 Minuten wurden die Reaktionslösung abgekühlt und nach Abzentrifugieren des Quecksilbers das Pyridin im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde aus Wasser mit Aceton umgefällt und ergab 0.7 g einer kristallinen stickstoff-freien Substanz, in der sich Sulfat nach weisen ließ.

Versuch 17: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Quecksilberoxid/Pyridin in der Hochvakuum-Apparatur

Ansatz I:

Zu 2.7 g (0.01 Mol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) und 2.2 g (0.01 Mol) Quecksilberoxid in 50 ml Pyridin wurden in der Hochvakuum-Apparatur 10 ml destilliertes Wasser eingesaugt. Schon nach kurzer Zeit war Dunkelfärbung des Quecksilberoxids zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wurde nach 21 Stunden Rühren bei Raumtemperatur mit flüssiger Luft eingefroren und 7.38 mMol = 73.8% des eingesetzten Stickstoffs gasvolumetrisch bestimmt ($V = 460$ ml; $T = 18.3^{\circ}\text{C}$; $P = 291.5$ Torr). Beim Abzentrifugieren des Quecksilbers setzten sich Kristalle ab, die mit heißem Wasser wieder gelöst wurden. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein grauer Rückstand (3.1 g), der nach Schwefeldioxid roch und in dessen sauer reagierender wäßriger Lösung sich Sulfat nachweisen ließ.

Ansatz II:

Bei Wiederholung des Versuches 17/I mit dem halben Ansatz entwickelten sich 3.93 mMol = 78.6% der Gesamtmenge des eingesetzten Stickstoffs ($V = 460$ ml; $T = 19.5^{\circ}\text{C}$, $P = 157$ Torr). Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum wurde mehrfach die alkalische Reaktion überprüft; es hinterblieben 0.7 g farblose Kristalle, vermutlich des Ausgangsmaterials, die in wäßriger Lösung saure Reaktion zeigten. Sie wurden über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

N-Bestimmung: 3.919 mg Substanz; 0.384 ml N_2 bei 25°C und 715 Torr.

$\text{K}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (268.36) Ber. N 10.44

Gef. N 10.59

Nach Auflösen in 0.2n Ammoniak und Filtrieren entstand beim Versetzen mit Methanol kein Niederschlag, Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) fällt nach einem Blindversuch unter gleichen Bedingungen aus. Darauf wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum bei 40°C wieder abgezogen und die zurückbleibenden 0.5 g Kristalle folgendermaßen untersucht: unlöslich in organischen Lösungsmitteln, $\text{Fp} = 157^{\circ}\text{C}$ unter Gasentwicklung, verbrennen unter Pyridinentwicklung und enthalten Sulfationen.

Ansatz III:

Versuch 17/I wurde mit einem 0.02 Mol-Ansatz nochmals wiederholt, Reaktionsdauer 2 Tage; entwickelte Stickstoffmenge $68.6\% = 13.7 \text{ mMol}$ ($V = 460 \text{ ml}$, $T = 25.8^\circ\text{C}$, $P = 574 \text{ Torr}$). Die Reaktionslösung wurde abgenutscht und im Exsiccator über Phosphorpentoxid bis zur Kristallbildung eingengt, um ein Erhitzen der Lösung zu vermeiden. Erhalten wurde ein nicht näher untersuchtes Reaktionsprodukt mit 12.39% Stickstoff (6.799 mg Substanz, 0.795 ml N_2 bei 24°C und 715 Torr). Der graue Rückstand wurde mit Pyridin nachgewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet; 0.4 g eines grauen stickstofffreien Pulvers.

Versuch 18: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Quecksilberoxid in wäßrigem Ammoniak

Zu 1.34 g (5 mMol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) und 1.09 g (5 mMol) Quecksilberoxid wurden an der Hochvakuum-Apparatur 200 ml halbkonzentriertes Ammoniak unter Rühren eingesaugt und so eine klare Lösung erhalten. Nach 60stündiger Reaktion wurde der Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt; $3.83 \text{ mMol} = 76.5\%$ ($V = 581 \text{ ml}$, $T = 18.5^\circ\text{C}$, $P = 120 \text{ Torr}$). Ein definiertes Reaktionsprodukt ließ sich nicht isolieren.

Versuch 19: Umsetzung von Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) mit Brom in Pyridin

In einem 100-ml -Kölbchen mit Tropftrichter Verbindung zur Hochvakuum-Apparatur wurden 2.7 g (0.01 Mol) Hydrazin-1.1-di(kaliumsulfonat) und 50 ml wasserfreies Pyridin mit CO_2/Tri eingefroren. Nach Evakuieren und Auftauen der Lösung wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1.6 g (0.01 Mol) Brom in 10 ml wasserfreiem Pyridin zutropft. Das Kaliumsalz hatte sich im Pyridin weitgehend gelöst; selbst nach 90stündigem Rühren war jedoch keine Gasentwicklung zu beobachten, die Reaktionslösung hatte sich über gelb nach rotbraun verfärbt und einen dunkelbraunen kristallinen Niederschlag abgeschieden. Nach Abnutschen und Waschen mit Pyridin, Alkohol und Äther blieben 2.6 g braunes Rohprodukt. Es wurde in Wasser gelöst und mit Aceton versetzt, wobei kristalline gelbe Schuppen ausfielen. Zweimaliges Umfällen führte zum reinen Ausgangsprodukt.

N-Bestimmung: 6.746 mg Substanz, 0.680 ml N₂ bei 24°C und 720 Torr.

K₂H₂N₂O₆S₂ (268.36)

Ber. N 10.44

Gef. N 10.76

Das aufgenommene IR-Spektrum war auch in diesem Falle mit dem von Hydrazin-1,1-di(kaliumsulfonat) identisch.

Versuch 20: Umsetzung von Hydrazin-1,1-diphosphonsäure-tetraphenylester mit N-Bromsuccinimid

Ansatz I:

Zu 0.99 g (2 mMol) des disubstituierten Hydrazins und 0.78 g (4.4 mMol) N-Bromsuccinimid wurden 40 ml trockenes Methylenchlorid eingesaugt und die Lösung 17 Stunden bei 20°C gerührt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Nach Einfrieren mit Luft wurde der gebildete Stickstoff gasvolumetrisch bestimmt: 1.08 mMol = 54.2 % (V = 460 ml, T = 19°C, P = 43 Torr). Das bei der Reaktion gebildete Brom und überschüssiges N-Bromsuccinimid wurden mit Natriumthiosulfatlösung in Succinimid und Bromid übergeführt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die rotbraun gefärbte organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Methylenchlorid abgezogen. Zurück blieb ein braunes, mit Flocken durchsetztes Öl. Nach Versetzen mit Äthanol, Petroläther und Kühlen auf -78°C vermehrte sich der Niederschlag, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 80°C getrocknet wurde. Ein Umkristallisationsversuch aus Methanol ergab abermals Flocken, die keinen Stickstoff enthielten.

Ansatz II:

Der Versuch wurde in 30 ml trockenem Methylenchlorid unter Eiskühlung wiederholt; Reaktionsdauer 21 Stunden. Der entwickelte Stickstoff wurde gasvolumetrisch bestimmt: 0.6 mMol = 30 % (V = 616 ml, T = 23.6°C, P = 18 Torr). Methylenchlorid und Brom wurden aus einem CO₂/Tri-Bad in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle überkondensiert und das Reaktionsgefäß im Wasserbad auf 30°C erwärmt. Der orangefarbene Kolbeninhalt entwickelte weitere 0.53 mMol = 26.7 Mol% Stickstoff (V = 616 ml, T = 22°C, P = 16 Torr). Der Kolbenrückstand wurde mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und 0.3 g Succinimid als Rückstand erhalten; im Filtrat fielen nach dem Erkalten weitere 0.08 g aus, Fp = 120°C (Lit. Fp = 125°C). Aus dem rotgefärbten Filtrat wurde nach Abziehen des Lösungsmittels ein braunes Öl (1.07 g) erhalten; Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

N-Bestimmung: 11.014 mg Substanz, 0.372 ml N₂ bei 25°C und 716 Torr,
entsprechend 3.57 % N

Für Hydrazin-tetraphosphonsäure-oktaphenylester X₂N-NX₂ berechnen sich
2.92 % Stickstoff.

Ansatz III:

Bei der Wiederholung des Versuches mit 1.98 g (4 mMol) des Hydrazins und 1.57 g (8.8 mMol) N-Bromsuccinimid in 50 ml Chloroform wurde bei -10°C 14 Stunden gerührt. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 2.06 mMol = 51.5 % (V = 598 ml, T = 20.3°C, P = 63 Torr). Anschließend wurde noch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und erneut getöplert: 0.29 mMol = 7.2 % (V = 598 ml, T = 21.4°C, P = 8.5 Torr). Das bei der Reaktion gebildete Brom wurde abkondensiert. Der hellrote Rückstand wurde mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde wieder abgezogen und aus dem mit Äthanol versetzten und auf -78°C gekühlten Rückstand mit Petroläther eine farblose Substanz vom Fp = 36-39°C gefällt, die keinen Stickstoff enthält.

Versuch 21: Umsetzung von Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester mit N-Bromsuccinimid/Pyridin

In eine Lösung von 1.98 g (4 mMol) des Hydrazins und 10 ml wasserfreiem Pyridin in 30 ml Chloroform wurden nach und nach aus einem drehbaren Ansatzstutzen 1.57 g (8.8 mMol) N-Bromsuccinimid zugegeben; die Lösung schäumte bei jeder Zugabe heftig auf. Aus der dunkelbraunen Lösung fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Nach 4 Stunden Rühren wurde der gebildete Stickstoff getöplert: 1.4 mMol = 35.2 % (V = 598 ml, T = 20.2°C, P = 43 Torr). Bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung wurden keine definierten stickstoffhaltigen Produkte isoliert.

Versuch 22: Umsetzung von Hydrazin-1.1-diphosphonsäure-tetraphenylester mit N-Bromsuccinimid/Ammoniumcarbonat

1.98 g (4 mMol) des Hydrazins und 1 g (10 mMol) Ammoniumcarbonat in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden vorgelegt und aus einem drehbaren Ansatzstutzen 1.57 g (8.8 mMol) N-Bromsuccinimid eingeworfen. Es trat sofort eine schwache Gelbfärbung auf; nach 17stündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung goldgelb. Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung ergab 3.28 mMol

(V = 598 ml, T = 19°C, P = 100 Torr), wovon vermutlich 1.3 mMol aus der Reaktion der primär entstandenen 4 mMol Brom mit Ammoniumcarbonat $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{Br}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 6\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ stammen. Nach dieser Annahme wären 1.98 mMol Stickstoff = 49.8 Mol% aus dem eingesetzten Hydrazin entstanden. Die Reaktionslösung wurde von 1.49 g Ungelöstem (N-Bromsuccinimid, NH_4Br , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3) abgenutscht, das Filtrat mit Natriumsulfat getrocknet und bei 10^{-4} Torr das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb ein gelbbrauner Syrup, dessen Aufarbeitung wiederum keine definierten Reaktionsprodukte ergab.

4. Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

4.1. Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

Versuch 23: Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl

Zu einer Lösung von 220 g (0.9 Mol) Diphenylphosphoroxychlorid in 500 ml Methylenchlorid werden unter Eis/Kochsalz-Kühlung 45.8 g wasserfreies Hydrazin langsam zugetropft. Das ausgefallene, abgenutschte Reaktionsprodukt wird zweimal mit lauwarmem Wasser digeriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Ausbeute 153 g = 76 % d.Th. mit Fp = 253-255°C.

C/H-Bestimmung: 3.562 mg Substanz; 8.647 mg CO_2 und 1.674 mg H_2O

N-Bestimmung: 6.643 mg Substanz, 0.393 ml N_2 bei 24°C und 716 Torr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (432.40)

Ber. C 66.66 H 5.13 N 6.48

Gef. C 66.25 H 5.26 N 6.41

Versuch 24: Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Calciumchlorid-Rohr werden 17.3 g (40 mMol) Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl und 5 ml (4.9 g = 62 mMol) Pyridin in 600 ml Chloroform bei 40-50°C gelöst. In die Eis/Kochsalz-gekühlte Lösung werden 8 g (45 mMol) N-Bromsuccinimid und 5 ml (62 mMol) Pyridin in 100 ml Chloroform bei -15°C bis -10°C in 15 Minuten eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 Minuten gerührt und mit Lösungen der Temperatur 0°C in der Reihenfolge ausgeschüttelt: Verdünnte Natriumthiosulfatlösung (um überschüssiges N-Bromsuccinimid zu zerstören), zweimal je 100 ml 1n Salzsäure, zweimal Wasser, zweimal Kalium-

bicarbonatlösung (um durch Zersetzung gebildete Diphenylphosphonsäure zu entfernen). Die Chloroform-Phase wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration das Lösungsmittel bei 30-40°C im Vakuum abgezogen; es verbleiben 15.2 g = 88.4 % d.Th. rohes Tetraphenyl-azo-diphosponyl mit $F_p = 135-137^\circ\text{C}$ (Zers.).

N-Bestimmung: 7.908 mg Substanz, 0.50 ml N_2 bei 24°C und 723.5 Torr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (430.39)	Ber. N 6.51
	Gef. N 6.78

Ein hochreines Produkt für physikalische Messungen wird aus einer konzentrierten Lösung des Rohproduktes in Methylenchlorid erhalten: Nach Zugabe etwa des gleichen Volumens Petroläther ($K_p = 80-110^\circ\text{C}$) kristallisiert während einiger Stunden reines Tetraphenyl-azo-diphosponyl aus, das nach Abgießen der nur mehr schwach blauen Mutterlauge mit Methylenchlorid/Petroläther (1:2) gewaschen und auf Filtrierpapier abgepreßt wird. Je nach Kristallisationsbedingungen (vgl. S. 25) entstehen rotviolette Kristalle mit $F_p = 118-120^\circ\text{C}$ (Zers.), oder blauviolette mit $F_p = 136-139^\circ\text{C}$ (Zers.).

C/H-Bestimmung: 3.990 mg Substanz; 0.603 mg CO_2 und 1.730 mg H_2O

N-Bestimmung: 10.821 mg Substanz; 0.639 ml N_2 bei 23°C und 723 Torr.

Molekulargewicht: 494.9 mg Substanz; 20.4 g Eisessig, Schmelzpunkts-depression 0.235°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (430.39)	Ber. C 66.98	H 4.68	N 6.51
	Gef. C 66.68	H 4.77	N 6.49
	Mol-Gew.	403	

Die Mutterlaugen enthalten die Zersetzungsprodukte des Tetraphenyl-azodiphosponyls (vgl. Versuch 40) wie 1.1.2-Tris(diphenylphosponyl)-hydrazin (Versuche 30 und 34), das erst nach vollständigem Abdunsten des Methylenchlorids ausfällt, sowie Diphenylphosphonsäure.

Versuch 25: UV-Messungen am Tetraphenyl-azo-diphosponyl bei verschiedenen Temperaturen

Die Messungen wurden in einem ZEISS-UV-Spektrometer P Q M II in Chloroform vorgenommen, der angeschlossene Thermostat hielt den Küvettenraum auf der angegebenen Temperatur. Aus den über einen größeren Meßbereich vorhandenen Werten seien die folgenden angeführt (ν_M in cm^{-1} , ϵ_M in $\text{l/Mol}\cdot\text{cm}$, (R) = rotviolette und (B) = blauviolette Form).

T	ν_M (R)	ϵ_M (R)	ν_M (B)	ϵ_M (B)
-20°C	18000	24	18100	23
+12°C	18000	24	18000	25
+35°C	17800	24	17800	23

Versuch 26: Dipolmessungen an Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

Die nachfolgend tabellierten Messungen der rotvioletten (R) und blauvioletten (B) Form wurden bei 25°C in Benzol vorgenommen. B II erfolgte in einem zweiten Dipolmeter gleichen Typs.

Substanz	R	B I	B II
Zellenkonstante (DK/Skt.)	$4.2693 \cdot 10^{-4}$	$4.2693 \cdot 10^{-4}$	$7.870 \cdot 10^{-4}$
Einwaage S (g)	0.1109 0839 1516	0.0891 731 784	0.0811 565
Einwaage LM (g)	31.3513 29.7622 30.1472	30.0952 30.0805 31.8040	9.0092 8.1125
Δ Skalenteil	35.5 28.9 50.1	28.1 23.3 23.2	48.8 36.4
Δn_D^{25}	0.0006 5 6	0.0004 5 5	0.0017 13
μ_i (D)	3.87 91 94	3.81 71 67	3.84 76
μ (D)	3.91	3.73	3.80

4.2. Cyclo-Additionen

Versuch 27: Umsetzung mit Butadien

Auf 1.54 g (3.58 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in einem Bombenrohr kondensierten an der Hochvakuum-Apparatur 5.19 g (96 mMol) Butadien. Nach dem Abschmelzen wurde bei Raumtemperatur mit einem eingebrachten Rühr-

magneten 60 Stunden bis zur Entfärbung der Reaktionslösung gerührt. Nach Öffnen des Bombenrohres an der Hochvakuum-Apparatur ließ sich 5.03 g (92.5 mMol) überschüssiges Butadien in einer Wägefalle auswiegen. Es hinterblieb 1.72 g = 99.2 % d.Th. Rückstand, Umkristallisation aus Benzol lieferte das reine Additionsprodukt mit $F_p = 251-253^{\circ}\text{C}$ (Zers.), löslich in Äthanol, Methylenchlorid und Eisessig, unlöslich in Äther oder Dioxan und umkristallisierbar aus Benzol oder Aceton.

C/H-Bestimmung: 3.535 mg Substanz, 3.954 mg CO_2 und 1.857 mg H_2O

N-Bestimmung: 6.482 mg Substanz, 0.353 ml N_2 bei 23°C und 720 Torr

Molekulargewicht: 5.4 mg Substanz, 0.2770 g Campher, Schmelzpunktsdepression 1.58°C .

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (484.48) Ber. C 69.42 H 5.41 N 5.78

Gef. C 69.12 H 5.88 N 5.83

Mol-Gew. 492

Versuch 28: Umsetzung mit Cyclopentadien

Auf 2.44 g (5.7 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 20 ml Methylenchlorid kondensierten in der Hochvakuum-Apparatur 4.71 g (71.3 mMol) Cyclopentadien auf. Nach 2 Stunden Rühren mit einem Rührmagneten bei -78°C , 1 Stunde bei -50°C , 5 Stunden bei -10°C und 1 Stunde bei Raumtemperatur war die rote Lösung farblos. 4.35 g (65.8 mMol) Cyclopentadien ließen sich in eine Wägefalle zurückkondensieren. Umkristallisation des Rückstandes (2.8 g = 99.5 % d.Th.) aus Amylacetat lieferte das reine Additionsprodukt mit dem $F_p = 146-147^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

C/H-Bestimmung: 3.537 mg Substanz, 9.110 mg CO_2 und 1.762 mg H_2O

N-Bestimmung: 7.478 mg Substanz, 0.395 ml N_2 bei 22°C und 720 Torr

Molekulargewicht: 240.6 mg Substanz, 64.8 g Bromoform, Schmelzpunktsdepression 0.097°C .

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (496.49) Ber. C 70.16 H 5.28 N 5.64

Gef. C 70.29 H 5.37 N 5.67

Mol-Gew. 551

Versuch 29: Umsetzung mit N-p-Nitrobenzyl-benzimidchlorid

In die 0°C-Lösung von 4.30 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 2.75 g (10 mMol) N-p-Nitrobenzyl-benzimidchlorid in 50 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren innerhalb einer Stunde 1.5 g (14.8 mMol) Triäthylamin in 20 ml Methylenchlorid eingetropft. Die blaue Lösung verfärbte sich über schwarz-violett, weinrot, grau und grün nach gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Digerieren des Rückstandes mit Benzol wurden 1.42 g (10.3 mMol) Triäthylamin-hydrochlorid mit Fp = 254-256°C (aus Äthanol) abgenutscht. Der gelbe Rückstand (I) aus der Benzollösung ergab aus Acetonitril umkristallisiert 0.74 g Kristalle I.2 mit Fp = 190°C (aus Äthanol). Aus dem Acetonitril-Filtrat ließen sich nach Kühlen auf -20°C und Umkristallisieren des abfiltrierten Rückstandes II (0.7 g) aus Äthanol nochmals 0.5 g Kristalle I.2 mit Fp = 190°C, sowie 0.2 g gelbe Kristalle II.2 mit Fp = 240°C (Zers.) gewinnen. Schließlich wurde aus allen Mutterlaugen das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Benzol gelöst und durch Ausschütteln mit 2n Sodalösung/Salzsäure 0.23 g I.2 mit Fp = 190°C, sowie durch Ausschütteln mit 2n Natronlauge/Salzsäure 0.13 g des gelben II.2 mit Fp = 240°C gewonnen. Damit betrug die Gesamtausbeute des durch Mischschmelzpunkt als Diphenylphosphonsäure charakterisierten I.2 1.52 g = 35% d.Th.; von dem gelben II.2 unbekannter Struktur mit Fp = 242-244°C konnten insgesamt 0.33 = 11.6% d.Th. isoliert werden.

C/H-Bestimmung: 5.674 mg Substanz, 12.341 mg CO₂ und 2.145 mg H₂O

N-Bestimmung: 4.174 mg Substanz, 0.755 ml N₂ bei 28°C und 708.5 Torr

Molekulargewicht: 141.4 mg Substanz, 18.1 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.110°C.

Aus den Analysenwerten berechnet sich C:H:N:O = 14:12:4:3, nach dem Molekulargewicht handelt es sich um das Monomere

$$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 \quad (284.28) \quad \text{Ber.} \quad \text{C} \ 59.18 \quad \text{H} \ 4.25 \quad \text{N} \ 19.70$$

Gef. C 59.35 H 4.23 N 19.12

Mol-Gew. 277

4.3. Additionen protonaktiver Verbindungen

Versuch 30: Umsetzung mit Diphenylphosphinoxid

1.29 g (3.0 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 1.39 g (6.9 mMol) Diphenylphosphinoxid reagierten in 15 ml Chloroform unter Erwärmung und Entfärbung der blauen Lösung. Dreimaliges Ausschütteln mit Wasser und Kaliumbicarbonatlösung (zur Entfernung entstandener Diphenylphosphonsäure), Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Chloroforms bei 50°C hinterließ 1.83 g (96.3% d.Th.) eines amorphen farblosen Rückstandes, der aus Aceton kristallin mit Fp = 194-198°C anfiel. Das 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin löst sich in Chloroform, Äthanol, Dioxan oder Tetrahydrofuran, wenig in Tetra-chlorkohlenstoff, Benzol, Äther oder Aceton. Umkristallisation aus Acetonitril ergab die analysenreine Substanz mit Fp = 211-212°C (Zers.).

C/H-Bestimmung: 2.793 mg Substanz, 7.045 mg CO₂ und 1.248 mg H₂O

4.811 mg Substanz, 12.052 mg CO₂ und 2.022 mg H₂O

N-Bestimmung: 5.320 mg Substanz, 0.234 ml N₂ bei 26°C und 718 Torr

12.758 mg Substanz, 0.551 ml N₂ bei 27°C und 731 Torr

Molekulargewicht: 8.6 mg Substanz, 0.1170 g Campher, Schmelzpunkts-depression 4.63°C.

C₃₆H₃₁N₂O₃P₃ (632.59) Ber. C 68.35 H 4.94 N 4.43

Gef. C 68.68 H 5.00 N 4.75

Gef. C 68.20 H 4.70 N 4.73

Mol-Gew. 635

Versuch 31: Umsetzung mit Acetylaceton

An der Hochvakuum-Apparatur wurden 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl, 20 ml Acetylaceton (Kp⁵¹ = 57.5°C) und etwa 0.1 g über Phosphor-pentoxid getrocknetes Kaliumacetat in 30 ml Chloroform magnetisch gerührt. Innerhalb 45 Minuten entfärbte sich die Lösung; der entwickelte Stickstoff wurde gasvolumetrisch zu 0.4 mMol bestimmt (V = 245 ml, T = 24°C, P = 29 Torr). Der Reaktionslösung ließen sich durch Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung 0.13 g (0.6 mMol) Diphenylphosphonsäure (Mischschmelzpunkt 192-193°C) entziehen. Aus dem nach Abziehen des Chloroforms zurückbleibenden Kristallbrei entfernte Aceton/Wasser überschüssiges Acetylaceton. Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser und Trocknen bei 10⁻⁴ Torr ergab 1.3 g = 24.5% d.Th. reines Produkt mit Fp = 160-161°C (Zers.).

C-H-Bestimmung: 4.713 mg Substanz, 11.313 mg CO₂ und 2.127 mg H₂O
 N-Bestimmung: 8.302 mg Substanz, 0.414 ml N₂ bei 24°C und 709 Torr
 Molekulargewicht: 135.6 mg Substanz, 17.6 g Benzol, Schmelzpunkts-
 depression 0.072°C.

C₂₉H₂₈N₂O₄P₂ (530.51) Ber. C 65.66 H 5.32 N 5.28
 Gef. C 65.49 H 5.05 N 5.34
 Mol-Gew. 546

Versuch 32: Umsetzung mit α-Naphthylamin

1) Durchführung der Umsetzung:

Achttägliches Stehen von 8.6 g (20 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl mit 15 g (100 mMol) α-Naphthylamin in 200 ml Chloroform bei Raumtemperatur lieferte 7.0 g = 61.1 % d.Th. feine Kristalle, in üblichen organischen Lösungsmitteln selbst in der Siedehitze unlöslich; Eisessig und Dimethylformamid zersetzten beim Erhitzen. Das Rohprodukt wurde in siedendem Chloroform von löslichen Verunreinigungen befreit, abgenutscht, mit Chloroform gewaschen und bei 10⁻⁴ Torr getrocknet; es hinterblieb eine rosafarbene Substanz mit Fp = 173 bis 174°C.

C/H-Bestimmung: 7.242 mg Substanz, 18.657 mg CO₂ und 3.219 mg H₂O
 N-Bestimmung: 7.236 mg Substanz, 0.466 ml N₂ bei 26°C und 731 Torr

C₃₄H₂₉N₃O₂P₂ (573.58) Ber. C 71.20 H 5.10 N 7.33
 Gef. C 70.31 H 4.97 N 7.04

2) Strukturbeweis über das Benzalimid-Derivat:

2.87 g (5 mMol) Reaktionsprodukt aus Versuch 32.1 und 1 ml (etwa 10 mMol) Benzaldehyd kochten in 70 ml Äthanol unter Stickstoff 2 Tage Rückfluß. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisierten 0.52 g gelbglinzende Blättchen mit Fp = 260-263°C (aus Äthanol).

C-H-Bestimmung: 4.711 mg Substanz, 12.971 mg CO₂ und 2.247 mg H₂O
 N-Bestimmung: 9.040 mg Substanz, 0.499 ml N₂ bei 24°C und 720 Torr.

C₄₁H₃₃N₃O₂P₂ (661.69) Ber. C 74.42 H 5.03 N 6.35
 Gef. C 75.13 H 5.34 N 6.01

Das Filtrat ergab nach Aufkochen mit Tierkohle, Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstandes mit Äther weitere 0.81 g einer

größtenteils in siedendem Dioxan löslichen Substanz. Aus der filtrierten Dioxan-Lösung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zweimal aus viel Äthanol umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt der gelblichen Kristalle vom Fp = 260-263°C mit obiger Substanz zeigte keine Depression, die Gesamtausbeute betrug 1.33 g = 40.2 % d.Th..

C/H-Bestimmung: 3.850 mg Substanz, 10.616 mg CO₂ und 1.742 mg H₂O

N-Bestimmung: 10.269 mg Substanz, 0.562 ml N₂ bei 23°C und 713 Torr

Molekulargewicht: 35.9 mg Substanz, 17.0 g Tetrahydrofuran (K = 2.30 Grad/g/l)

Siedepunktserhöhung 0.008°C.

C₄₁H₃₃N₃O₂P₂ (661.69) Ber. C 74.42 H 5.03 N 6.35

Gef. C 75.27 H 5.06 N 5.91

Mol.-Gew. 607

Die Schiffsche Base ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkoholen, Tetrahydrofuran, Dioxan oder warmem Eisessig unlöslich.

Versuch 33: Umsetzung mit Benzaldehyd

Ansatz I: mit Azoisobuttersäuredinitril-Zusatz.

Um Luftsauerstoff auszuschließen, wurden alle Reaktionsgefäße vor Versuchsbeginn mit Stickstoff gefüllt.

In der Hochvakuum-Apparatur wurden zu 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azodiphosphonyl und 1.5 g (14 mMol) Benzaldehyd in 50 ml Methylenchlorid 0.82 g (5 mMol) Azoisobuttersäure-dinitril hinzugefügt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur hatte sich noch kein Stickstoff entwickelt.

Nach Abkondensation des Methylenchlorids erhitzten wir den von der Hochvakuum-Apparatur unter Stickstoffschutz abgenommenen Reaktionsansatz in 80 ml trockenem Benzol. Die nach 30 Minuten gelbgefärbte Lösung wurde weitere 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und die flüchtigen Bestandteile bei 10⁻⁴ Torr und 100°C in eine mit flüchtigem Stickstoff gekühlte Falle einkondensiert. Aus dem in Methylenchlorid gelösten Rückstand ließ sich durch Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung 0.71 g (3.3 mMol) Diphenylphosphonsäure mit depressionslosem Mischschmelzpunkt gewinnen. Auf Äther-Zugabe kristallisierten 1.77 g (2.8 mMol) 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin mit Fp = 210 bis 212°C; der Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus Versuch 30 blieb 210-212°C. Das Methylenchlorid/Äther-Filtrat hinterließ nach Einengen einen viskosen gelben Rückstand, der nicht kristallisierte.

Ansatz II: in Gegenwart von Luftsauerstoff.

4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 1.5 g (14 mMol) Benzaldehyd in 50 ml Methylenchlorid wurden 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der entfärbten Lösung mit Kaliumbicarbonat Wasser 0.9 g (4.1 mMol) Diphenylphosphonsäure mit $F_p = 196-198^\circ\text{C}$ entzogen. Abziehen des Lösungsmittels ergab ein in heißem Aceton teilweise lösliches Gemisch: Neben dem Filtrationsrückstand von 0.15 g (0.7 mMol) Diphenylphosphonsäure konnten aus dem Filtrat 0.6 g (11 % d.Th.) einer farblosen Substanz kristallin erhalten werden; wiederholtes Umkristallisieren aus wenig Acetonitril erbrachte einen $F_p = 166-168^\circ\text{C}$.

C/H-Bestimmung: 3.896 mg Substanz, 9.856 mg CO_2 und 1.845 mg H_2O

N-Bestimmung: 4.406 mg Substanz, 0.188 ml N_2 bei 19°C und 705 Torr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (536.52) Ber. C 69.40 H 4.88 N 5.22

Gef. C 69.03 H 5.30 N 5.97

Nochmalige Umkristallisation aus Benzol führte zum $F_p = 183^\circ\text{C}$ nach vorherigem Sintern ab 166°C .

C/H-Bestimmung: 6.288 mg Substanz, 15.817 mg CO_2 und 2.864 mg H_2O

N-Bestimmung: 10.801 mg Substanz, 0.480 ml N_2 bei 26°C und 721 Torr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (536.52) Ber. C 69.40 H 4.88 N 5.22

Gef. C 68.06 H 5.09 N 4.81

4.4. Metallierung

Versuch 34: Umsetzung mit Natrium und Diphenyl-phosphoroxychlorid

In einem 2l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden mit einem ULTRA-TURRAX unter Reinststickstoff 0.69 g (30 mMol) Natrium in über Calciumhydrid rektifiziertem Toluol zerstäubt. Anschließend tropften bei 0°C unter Rühren und Reinststickstoff 6.45 g (15 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 1.5 l Toluol zu. Nach beendeter Zugabe war eine Reaktion erst nach Erhitzen auf 45°C an der Graufärbung der Lösung zu erkennen. Mit 7.10 g (30 mMol) Diphenylphosphoroxychlorid in 100 ml Toluol fiel aus der erneut auf 0°C gekühlten, nunmehr farblosen Suspension Natriumchlorid aus. Nach fünfstündigem Rühren, Stehen über Nacht und Filtration wurde das Toluol bei 40°C und 10^{-4} Torr zur Hälfte abgezogen. Die ausgefallenen 2.6 g

(4.1 mMol) farbloser Niederschlag wurden in Chloroform zweimal mit Natriumbicarbonat/Wasser ausgeschüttelt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der bei Abziehen des Chloroforms hinterbleibende Rückstand mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert. Die in 27,3% d.Th. erhaltenen Kristalle mit $F_p = 207-210^\circ\text{C}$ zeigten beim Mischschmelzpunkt mit 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin aus Versuch 30 keine Depression.

Filtration der Toluol-Lösung sowie Eindunsten bei 40°C und 10^{-4} Torr ergab 9 g viskosen über Nacht durchkristallisierenden Rückstand. Verreiben mit Methanol lieferte 2.8 g Kristalle mit $F_p = 190^\circ\text{C}$. Aus der Mutterlauge verblieben nach Abziehen des Methanols und Ausschütteln in Benzol mit Natriumbicarbonatlösung/Salzsäure weitere 0.6 g Kristalle mit $F_p = 190^\circ\text{C}$. Die vereinigten Fraktionen (3.4 g = 15.6 mMol = 52 Mol%) erwiesen sich nach Umfällen mit Natronlauge/Salzsäure und Umkristallisieren aus Methanol als Diphenylphosphonsäure, deren Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe keine Depression zeigte.

Trocknen der benzolischen Phase mit Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels bei 10^{-4} Torr führte schließlich zu 3.1 g gelbem Öl, das nach mehreren Stunden teilweise kristallisierte. Durch Verreiben mit Methanol ließen sich 0.24 g einer Substanz isolieren, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril zwischen $210-215^\circ\text{C}$ unter Gasentwicklung teilweise, bei $280-285^\circ\text{C}$ unter weiterer Gasentwicklung vollständig schmolz. Eine vollständige Reinigung war nicht zu erzielen, trotzdem vorgenommene Analysen sowie das Bandenreiche IR-Spektrum geben über die Struktur keine Auskunft.

C/H-Bestimmung: 3.532 mg Substanz, 7.921 mg CO_2 und 1.661 mg H_2O

N-Bestimmung: 2.028 mg Substanz, 0.105 ml N_2 bei 23°C und 720 Torr.

Gef. C 61.20 H 5.26 N 5.55

Verhältnis C:H:N:PO = 12.86:13.17:1.00:1.50

4.5. Umsetzungen mit reaktiven Intermediärprodukten

Versuch 35: Umsetzung mit Natrium-trichloracetat

1.73 g (4 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 0.74 g (4 mMol) über Phosphorpentoxid getrocknetes Natrium-trichloracetat wurden in 10 ml stickstoffgesättigtem, wasserfreiem Glykoldimethyläther unter Rühren langsam bis zum Sieden des Lösungsmittels ($\sim 80^\circ\text{C}$) erhitzt; dabei färbte sich die violette Lösung dunkelbraun. Nach Abnutschen der abgekühlten Lösung und Waschen des

Rückstandes mit Diäthyl-äther verblieben 0.24 g (4.1 mMol) Natriumchlorid. Das Filtrat hinterließ nach Eindunsten bei 10^{-4} Torr 1.65 g = 95% d.Th. gelblichen Diphenylphosphonsäure-Rückstand mit Fp = 191-193°C nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol; der Mischschmelzpunkt mit Diphenylphosphonsäure zeigte keine Depression.

Versuch 36: Umsetzungen mit Diazomethan.

Ansatz I:

In 168 mg (4 mMol) Diazomethan in 10.5 ml Äther wurden in der Hochvakuum-Apparatur bei -78°C unter Rühren 1.72 g (4 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 20 ml Methylenchlorid eingetropft; dabei entfärbte sich die violette Azo-Lösung unter Aufschäumen. Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung ergab 4.3 mMol = 108% ($V = 613$ ml, $P = 127$ Torr, $T = 20^{\circ}\text{C}$). Die farblose Reaktionslösung brachte nach Abziehen des Lösungsmittels 1.93 g Rückstand mit Fp = 181 bis 183°C (Zers.) nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol.

C/H-Bestimmung: 3.883 mg Substanz, 9.373 mg CO_2 und 1.890 mg H_2O

N-Bestimmung: 8.091 mg Substanz; 0.455 ml N_2 bei 23°C und 725 Torr.

Gef. C 65.88 H 5.45 N 6.06

Ansatz II:

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden zu 120 mg (2.9 mMol) Diazomethan in 10 ml Äther 1.3 g (3 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 30 ml Methylenchlorid/Dioxan (1:1) zugetropft. Der entwickelte Stickstoff wurde gasvolumetrisch zu 4.1 mMol = 142% bestimmt ($V = 613$ ml, $P = 123$ Torr, $T = 22^{\circ}\text{C}$, undichte Apparatur?). Die Reaktionslösung wurde analog aufgearbeitet; dreimalige Umkristallisation des Rohproduktes aus Benzol lieferte farblose Kristalle mit Fp = 193-195°C.

C/H-Bestimmung: 4.131 mg Substanz, 10.051 mg CO_2 und 1.940 mg H_2O

N-Bestimmung: 6.750 mg Substanz, 0.375 ml N_2 bei 24°C und 725 Torr

Molekulargewicht: 72.4 mg Substanz, 25.75 g Dioxan, Siedepunktserhöhung 0.032°C .

Gef. C 66.39 H 5.26 N 5.97

Mol.-Gew. 281

Ansatz III:

Hier wurden bei -50°C 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 50 ml Chloroform mit 0.42 g (10 mMol) Diazomethan in 23.6 ml Äther umgesetzt; entwickelt 17.2 mMol = 172 % Stickstoff ($V = 598$ ml, $P = 531$ Torr, $T = 23^{\circ}\text{C}$, undichte Apparatur?). Aus der Lösung konnten 2.9 g farblose Substanz mit $F_p = 194-196^{\circ}\text{C}$ (Zers.) erhalten werden. Weitere Umkristallisation aus Methanol führte zu leicht abweichenden Analysenwerten.

C/H-Bestimmung: 4.540 mg Substanz, 10.708 mg CO_2 und 2.191 mg H_2O

N-Bestimmung: 10.204 mg Substanz, 0.619 ml N_2 bei 24°C und 713 Torr.

Gef. C 64.36 H 5.40 N 6.54

Ansatz IV:

In 0.42 g (10 mMol) Diazomethan in 38.5 ml Äther wurden bei -78°C innerhalb von 10 Minuten unter Rühren 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 30 ml Methylenchlorid eingetropft; dabei entfärbte sich die violette Azo-Lösung unter Aufschäumen momentan. Die gasvolumetrische Stickstoffbestimmung ergab 15.5 mMol = 155 % ($V = 598$ ml, $P = 473$ Torr, $T = 20^{\circ}\text{C}$). Die durch überschüssiges Diazomethan gelbe Reaktionslösung wurde mit weiteren 0.86 g (2 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl unter Stickstoff-Entwicklung entfärbt. Nach zweimaligem Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung wurde aus der mit Natriumsulfat getrockneten Lösung das Methylenchlorid abgezogen und eine Hälfte des farblosen Rückstandes (5.1 g) dreimal aus Toluol umkristallisiert; $F_p = 198$ bis 199°C (Zers.).

C/H-Bestimmung: 5.579 mg Substanz; 13.417 mg CO_2 und 2.560 mg H_2O

N-Bestimmung: 8.180 mg Substanz, 0.436 ml N_2 bei 24°C und 722 Torr.

Gef. C 65.64 H 5.13 N 5.82

Die andere Hälfte wurde dreimal aus Isopropanol umkristallisiert und ebenfalls bei 10^{-4} Torr getrocknet; $F_p = 202-203^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

C/H-Bestimmung: 6.229 mg Substanz, 14.990 mg CO_2 und 2.946 mg H_2O

N-Bestimmung: 14.432 mg Substanz, 0.768 ml N_2 bei 25°C und 722 Torr

P-Bestimmungen: 6.390 mg Substanz, 10 ml Lsg. Molybdänblau; Ext. 0.56

8.043 mg Substanz, 10 ml Lsg. Molybdänblau; Ext. 0.705

9.585 mg Substanz, 5 ml Lsg. Molybdänblau; Ext. 0.42

Gef. C 65.67 H 5.29 N 5.79 P 13.25

Das IR-Spektrum der Substanz aus Isopropanol wies eine schwache OH-Bande auf, die im Spektrum der Substanz aus Toluol fehlt. Deshalb wurde eine Probe aus Isopropanol einige Stunden bei 110°C über Phosphorpentoxid am Hochvakuum getrocknet, Fp = unverändert.

C/H-Bestimmung: 7.028 mg Substanz, 16.842 mg CO₂ und 3.256 mg H₂O

N-Bestimmung: 7.025 mg Substanz, 0.397 ml N₂ bei 23°C und 713.5 Torr

Molekulargewicht: 111.5 mg Substanz, 22.0 g Benzol; Schmelzpunkts-
depression 0.042°C.

45.4 mg Substanz, 17.6 g Benzol, Schmelzpunkts-
depression 0.021°C.

68.1 mg Substanz; 24.1 g Nitrobenzol; Schmelzpunkts-
depression 0.030°C.

Gef. C 65.40 H 5.18 N 6.12

Mol.-Gew. 615; 627; 649

Versuch 37: Umsetzung mit Diphenyl-diazomethan

Ansatz I:

In 1.63 g (8.4 mMol) Diphenyl-diazomethan in 50 ml Methylenchlorid tropften an der Hochvakuum-Apparatur bei 0°C innerhalb 45 Minuten 3.61 g (8.4 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 60 ml Methylenchlorid unter Rühren ein. Nach 24 Stunden bei 0°C hatte die Reaktion 50 Mol% des Diphenyl-diazomethan-Stickstoffs abgespalten (4.2 mMol; V = 598 ml, P = 131 Torr, T = 21°C). Die intensiv violett gefärbte Lösung wurde anschließend noch 40 Stunden bei Raumtemperatur ohne weitere Stickstoff-Entwicklung gerührt, nach zweimaligem Ausschütteln mit Kaliumbicarbonatlösung und Trocknen mit Natriumsulfat auf die Hälfte ihres Volumens (auf 40 ml) eingengt und überschüssige Azo-Verbindung mit 0.56 g (5.1 mMol) Hydrochinon in 100 ml absolutem Äther langsam ausgefällt; Verbrauch 84 ml Lsg. = 0.47 g = 4.3 mMol Hydrochinon. Die ausgefallenen 2.62 g hellrotes 1:1-Addukt Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon mit Fp = 156-157°C (Versuch 48) entsprechen 2.09 g (4.9 mMol) zurückgewonnener Azo-Verbindung. Das Filtrat enthielt 2.89 g eines viskosen gelben, in den üblichen Lösungsmitteln leichtlöslichen Rückstandes. Die beim Umlösen aus hochsiedendem Petroläther gewonnenen Kristalle ohne definierten Schmelzpunkt wurden über eine Aluminiumoxid-Säule (Woelm, Aktivitätsstufe 1) mittels Tetra-chlorkohlenstoff/Essigester chromatographiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel blieb ein farbloser Rückstand mit Fp = 205-207°C; aus Toluol umkristallisiert Fp = 215-216°C.

C/H-Bestimmung: 5.405 mg Substanz; 14.876 mg CO₂ und 2.642 mg H₂O
N-Bestimmung: 9.701 mg Substanz; 0.647 ml N₂ bei 27°C und 699 Torr
P-Bestimmungen: 5.213 mg Substanz; 20 ml Lsg. Molybdänblau; Ext. 0.53
6.957 mg Substanz; 20 ml Lsg. Molbydänblau; Ext. 0.705

Molekulargewicht: 4.700 mg Substanz; 1 ml Benzol; T = 37°C

C ₂₅ H ₂₃ N ₂ OP (398.45)	Ber.	C	75.36	H	5.82	N	7.03	P	7.77
	Gef.	C	75.12	H	5.47	N	6.98	P	7.72
Mol-Gew. 466									

Auskochen des Aluminiumoxids mit Methanol lieferte Tetraphenyl-hydrazin-1,2-diphosphonyl) mit Fp = 252-254°C nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser; der Mischschmelzpunkt mit einer Probe aus Versuch 23 zeigte keine Depression.

N-Bestimmung: 9.826 mg Substanz; 0.608 ml N₂ bei 26°C und 707 Torr

C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ P ₂ (432.41)	Ber.	N	6.48
	Gef.	N	6.57

Versuch 38: Umsetzung mit Phenylazid

Zu 0.43 g (1 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 10 ml Chloroform tropfen an der Hochvakuum-Apparatur 1.2 g (10.1 mMol) frisch destilliertes Phenylazid in 10 ml Chloroform. Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktionslösung noch immer rot; Stickstoff entstand nicht. Abziehen von Lösungsmittel und unverbrauchtem Phenylazid bei 35°C und 10⁻⁴ Torr ergab 0.53 g rot-violetten Rückstand mit wenig weichen Bestandteilen vom Fp = 110°C. Umfällen aus Benzol mit Äther führte zu drei kristallinen rotvioletten Fraktionen mit Fp = 122°C (Zers.); die eingesetzte Azo-Verbindung ließ sich quantitativ zurückgewinnen.

N-Bestimmung: 9.890 mg Substanz, 0.620 ml N₂ bei 24°C und 719 Torr

C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ P ₂ (430.39)	Ber.	N	6.51
	Gef.	N	6.68

Versuch 39: Umsetzung mit Stickstoffwasserstoffsäure

Zu 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 160 ml Chloroform wurden an der Hochvakuum-Apparatur 2.50 bis 2.75 g (58-64 mMol) Stickstoffwasserstoffsäure (entsprechend 100-110 mg HN_3/ml) in 25 ml Chloroform eingesaugt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Lösung farblos; 17.2 mMol Stickstoff wurden entwickelt ($V_1 = 245 \text{ ml}$; $P_1 = 393.5 \text{ Torr}$ und $V_2 = 598 \text{ ml}$, $P_2 = 362 \text{ Torr}$ bei jeweils 19°C). Lösungsmittel und überschüssige Stickstoffwasserstoffsäure kondensierten bei 10^{-4} Torr ab; die verbleibenden 4.28 g Rückstand lösten sich teilweise in 200 ml Chloroform. Filtration hinterließ 2.08 g farblose Kristalle mit $\text{Fp} = 267\text{-}270^\circ\text{C}$ (Zers.) aus Äthanol. Eindunsten des Filtrates bei 10^{-4} Torr ergab 1.75 g gelbliche Kristalle mit $\text{Fp} = 260^\circ\text{C}$ (Zers.) aus Methanol; nach Digerieren mit heißem Aceton farblos mit $\text{Fp} = 265\text{-}267^\circ\text{C}$ (Zers.). Da das vereinigte Reaktionsprodukt vor dem Schmelzen bei 250°C sinterte, wurde es zur weiteren Reinigung nacheinander mit Kaliumbicarbonat/Wasser, Benzol, Aceton und Methylenchlorid gerührt und nochmals aus Äthanol umkristallisiert; $\text{Fp} = 263\text{-}266^\circ\text{C}$. Die Verbindung ist unlöslich in 2n Natronlauge sowie in folgenden organischen Lösungsmitteln: Cyclohexan, Benzol, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Essigester; desgleichen in geschmolzenem Campher. Lösung wird erreicht in siedendem Eisessig oder in geschmolzenem Phenol; doch blieben hier kryoskopische Molekulargewichte wegen beträchtlicher Streuung der abgelesenen Temperaturen unzuverlässig.

C/H-Bestimmung: 4.904 mg Substanz; 12.487 mg CO_2 und 2.279 mg H_2O

N-Bestimmung: 7.410 mg Substanz; 0.245 ml N_2 bei 23°C und 724 Torr

P-Bestimmung: 18.095 mg Substanz; 164.59 mg Phosphorammoniummolybdat

Molekulargewicht: 66.7 mg Substanz; 24.65 g Phenol, Schmelzpunkts-
depression 0.077°C

197.4 mg Substanz; 15.4 g Phenol, Schmelzpunkts-
depression 0.387°C

188.0 mg Substanz; 17.0 g Phenol, Schmelzpunkts-
depression 0.106°C

Gef. C 69.49 H 5.20 N 3.56 P 13.21

Mol.-Gew. 261, 243, 762

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{P}_2$ (417.37) Ber. C 69.07 H 5.07 N 3.36 P 14.84

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (832.76) Ber. C 69.23 H 4.84 N 3.36 P 14.88

4.6 Zersetzungsreaktionen

Versuch 40: Aufarbeitung von Zersetzungsrückständen aus der Darstellung von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl

Ansatz I:

Bei der oftmals wiederholten Darstellung des Tetraphenyl-azo-diphosphonyls in Methylenchlorid (Versuch 24) war manchmal eine sich steigernde Stickstoffentwicklung und Entfärbung der Lösung zu beobachten. Die zunehmende Zersetzungsgeschwindigkeit wird offensichtlich durch zunehmende Diphenylphosphonsäure-Konzentration in der Lösung bedingt, da Ausschütteln mit Bicarbonat-Lösung die Gasentwicklung sofort unterbricht.

Der aus weitgehend zersetzten Ansätzen nach Abdunsten des Lösungsmittels erhältliche farblose Rückstand mit Fp = 190-202°C (Zers.) wurde fein zerrieben und aus Benzol fraktioniert kristallisiert: I mit Fp = 160-165°C, II und III mit Fp = 190-192°C. Die Fraktionen II und III erwiesen sich als Diphenylphosphonsäure. Fraktion I enthielt dagegen 3.49 % Stickstoff (7.174 mg Substanz; 0.235 ml N₂ bei 24°C und 718 Torr). Erneute fraktionierte Kristallisation von I aus Benzol lieferte Ia mit Fp = 201-206°C (Zers.), Ib mit Fp = 202-206°C (Zers.), sowie Ic mit Fp = 154-160°C. Die Fraktionen Ia und Ib bestanden nach Mischschmelzpunkt mit einer Probe aus Versuch 30, IR-Spektrum und Analysen aus 1.1.2-Tris-(diphenylphosphonyl)-hydrazin.

C/H-Bestimmung: 4.156 mg Substanz; 10.444 mg CO₂ und 1.900 mg H₂O
N-Bestimmung: 5.840 mg Substanz; 0.246 ml N₂ bei 20°C und 710 Torr

C ₃₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ P ₃ (632.59)	Ber. C 68.35 H 4.94 N 4.43
	Gef. C 68.55 H 5.12 N 4.49

Fraktion Ic mit Fp = 154-160°C ergab bei weiterer Aufspaltung in 5 Fraktionen bei der Kristallisation aus Benzol kein schmelzpunktreines Produkt (Fp: Ic/1 157-173°C; Ic/2 156-160°C, Ic/3 162-185°C; Ic/4 = 157-168°C; Ic/5 169-189°C).

Ansatz II:

Der Ausarbeitung des Trennverfahrens folgte die quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte: 1.99 g fein zerriebener Zersetzungsrückstand wurde mit 20 ml 2n Natronlauge digeriert, abgenutscht und mit Wasser nachgewaschen; es bleiben 1.56 g (2.5 mMol = 78.4 Gew.%) 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-

hydrazin mit $F_p = 202-207^\circ\text{C}$. Nach Versetzen des Filtrats mit halbkonzentrierter Salzsäure fielen 0.38 g ($1.7 \text{ mMol} = 19.1 \text{ Gew.}\%$) Diphenylphosphonsäure aus. Die fehlenden 2.5 Gew. % entsprechen der Wasserlöslichkeit der Diphenylphosphonsäure, die der Zersetzungsrückstand demnach zu 21.6 Gew. % ($0.43 \text{ g} = 2 \text{ mMol}$) enthalten dürfte.

Versuch 41: Thermische Zersetzung

Die Zersetzung beginnt bei 144°C und ist in wenigen Sekunden beendet. Zwei Versuche wurden durchgeführt: Beim ersten Ansatz entstanden aus 1.32 g (3.1 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl 2.4 mMol Stickstoff = 79% d.Th. ($V = 460 \text{ ml}$, $P = 97 \text{ Torr}$, $T = 19.5^\circ\text{C}$), beim zweiten aus 1.37 g (3.2 mMol) ebenfalls 2.4 mMol = 77% d.Th. ($V = 460 \text{ ml}$, $p = 97 \text{ Torr}$, $T = 19.4^\circ\text{C}$). Der Rückstand wog 1.22 g und enthielt 1.48% Stickstoff (16.432 mg Substanz; 0.227 ml N_2 bei 25°C und 712 Torr).

Die im Rückstand gefundene Stickstoffmenge entspricht 22% des ursprünglich vorhandenen Stickstoffs. Aus dem rohen Rückstand ließ sich durch Sublimation im Hochvakuum bei 250°C ein Reaktionsprodukt erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Wasser Diphenylphosphonsäure mit $F_p = 192^\circ\text{C}$ ergab.

C/H-Bestimmung: 3.147 mg Substanz; 7.643 mg CO_2 und 1.493 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{P}$ (218.20)

Ber. C 66.06 H 5.08

Gef. C 66.28 H 5.31

Das als Primärprodukt vermutete $\text{Ph}_2\text{PO-POPh}_2$ konnte nicht isoliert werden, die Bildung trisubstituierter Hydrazins $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{N-NH-POPh}_2$ mit $F_p = 207^\circ\text{C}$ war dagegen nachzuweisen (vgl. Versuch 40).

Versuch 42: Hydrolytische Zersetzung mit Methanol Salzsäure

Ansatz I:

Auf 1.07 g (2.5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl kondensierte in der Hochvakuum-Apparatur ein Gemisch von 20 ml 2n Salzsäure und 10 ml Methanol auf. Nach dem Auftauen entwickelten sich innerhalb 3 Stunden $1.3 \text{ mMol} = 53 \text{ Mol}\%$ Stickstoff ($V = 245 \text{ ml}$, $P = 101 \text{ Torr}$, $T = 23^\circ\text{C}$). Nach Zugabe von 100 ml Chloroform und 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure zur Zersetzungslösung wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich 1.04 g (4.8 mMol) Diphenylphosphon-

säure mit $F_p = 194-198^\circ\text{C}$ abschieden; im Filtrat ließen sich 1.1 mMol Hydrazin bromatometrisch erfassen (eingesetzt Gesamtlösung, Verbrauch 10.9 ml 0.4n KBrO_3 -Lösung).

Ansatz II:

Ein weiterer Versuch bewies, daß die Anwesenheit von Chlorwasserstoff nicht notwendig ist: 10 mMol Azo-Verbindung ergaben mit 40 ml Methanol in der Hochvakuum-Apparatur 4.85 mMol Stickstoff ($V = 598$ ml, $P = 151$ Torr, $T = 25^\circ\text{C}$). Aus dem Reaktionsansatz ließen sich di- und trisubstituiertes Hydrazin sowie Diphenylphosphonsäure isolieren.

Versuch 43: Umsetzung mit Nickeltetracarbonyl

In einem Schlenkcolben mit Rückflußkühler und Quecksilberventil erhitzten wir 1.3 g (3.0 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosponyl in 10 ml Nickeltetracarbonyl auf $40-50^\circ\text{C}$. Unter Gasentwicklung schied sich nach kurzer Zeit am Rückflußkühler Nickel ab; nach 12stündigem Erhitzen auf $40-50^\circ\text{C}$ hatte sich auch an den Gefäßwänden ein Nickelspiegel gebildet. Überschüssiges Nickeltetracarbonyl wurde abgedunstet und der fein zerriebene Rückstand mit Methylenchlorid digeriert. Die nach Absetzen des Nickelpulvers dunkelblaue Azo-Lösung entfärbte sich innerhalb weniger Minuten unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung. Filtration, Waschen mit Methylenchlorid und Abziehen des Lösungsmittels ergab 0.7 g (1.1 mMol) grauen Rückstand ohne größere Mengen Diphenylphosphonsäure, die beim Ansäuern der zum Ausschütteln verwendeten Kaliumbicarbonatlösung hätte ausflocken müssen. Umkristallisation aus Acetonitril ergab farblose Kristalle mit $F_p = 213-216^\circ\text{C}$, deren Mischschmelzpunkt mit Tris(diphenylphosponyl)-hydrazin keine Depression gab.

N-Bestimmung: 12.12 mg Substanz; 0.505 ml N_2 bei 731 Torr und 26°C

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3$ (632.59) Ber. N 4.43

Gef. N 4.57

Versuch 44: Umsetzung mit flüssigem Ammoniak

In ein evakuiertes Reaktionsgefäß wurden 40 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert, unter Rühren aus einem drehbaren Ansatzstutzen 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosponyl eingeworfen und, um die Azo-Verbindung zu lösen, aus einem Tropftrichter 50 ml trockenes Methylenchlorid eingesaugt. Nach

20 Stunden Rühren bei -33°C nutschten wir aus der entfärbten Lösung 3.5 g farblosen Niederschlag mit $\text{Fp} = 175^{\circ}\text{C}$ ab, der sich in Wasser leicht löste und mit Natronlauge Ammoniak entwickelte. Nach Lösen des Niederschlages - vermutlich Ammonium-diphenylphosphonat $\text{NH}_4^{\oplus} (\text{O}_2\text{PPh}_2)^{\ominus}$ - in Wasser flockten beim Ansäuern mit Salzsäure 3.2 g (14.7 mMol) Diphenylphosphonsäure aus, die durch $\text{Fp} = 197\text{-}198^{\circ}\text{C}$ und depressionslosen Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Das Methylenchlorid-Filtrat hinterließ beim Abziehen des Lösungsmittels 1 g (1.6 mMol) 1.1.2-Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin, das nach Umlösen aus Acetonitril bei $210\text{-}212^{\circ}\text{C}$ schmolz und dessen farblose Kristalle mit einer authentischen Probe (Versuch 30) keine Depression gaben.

Versuch 45: Umsetzung mit Anilin

Die Lösung von 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 50 ml Anilin in 30 ml Chloroform wurde eine Woche bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Der entwickelte Stickstoff ließ sich gasvolumetrisch zu 0.5 mMol ($V = 245\text{ ml}$, $P = 40\text{ Torr}$, $T = 23^{\circ}\text{C}$) bestimmen. Nach Absaugen des ausgeschiedenen Kristallbreies und Waschen desselben mit Benzol blieben 0.34 g faserartige farblose Kristalle mit $\text{Fp} = 154\text{-}163^{\circ}\text{C}$. Überschüssiges Anilin und Chloroform aus dem Filtrat wurden bei 10^{-4} Torr und 100°C Badtemperatur abdestilliert und der braune Rückstand mit Benzol digeriert, wobei 1.9 g (3.0 mMol) farblose Kristalle mit $\text{Fp} = 212\text{-}215^{\circ}\text{C}$ (Zers.) nach Umkristallisation aus Acetonitril ausfielen; der Mischschmelzpunkt mit Tris(diphenylphosphonyl)-hydrazin aus Versuch 30 gab keine Depression. Das Rohprodukt mit $\text{Fp} = 154\text{-}163^{\circ}\text{C}$ digerierten wir bei 0°C mit 20 ml Chloroform; in Lösung gegangene 0.14 g (0.6 mMol) Diphenylphosphonsäure ließ sich durch Mischschmelzpunkt identifizieren. Der Rückstand (0.2 g) mit $\text{Fp} = 160\text{-}165^{\circ}\text{C}$ kristallisierte aus Benzol farblos mit $\text{Fp} = 156\text{-}161^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

N-Bestimmung: 3.425 mg Substanz; 0.191 ml N_2 bei 23°C und 716 Torr

Gef. N 6.06

Zur weiteren Reinigung digerierten wir die Substanz (160 mg) mehrmals bei 0°C mit 10 ml Chloroform, der Schmelzpunkt sank geringfügig auf $154\text{-}158^{\circ}\text{C}$.

N-Bestimmung: 5.917 mg Substanz; 0.259 ml N_2 bei 24°C und 718.5 Torr

C/H-Bestimmung: 5.194 mg Substanz; 13.176 mg CO_2 und 2.550 mg H_2O

Gef. C 69.25 H 5.49 N 4.75

Demgegenüber berechnen sich für das Additionsprodukt 1-Phenyl-2.3-bis(di-phenylphosphonyl)-triazan $\text{PhHN-N(POPh}_2\text{)-NH(POPh}_2\text{)}$ die Werte I, für Diphenylphosphonsäureanilid $\text{Ph}_2\text{PO-NHPh}$ die Werte II und für das trisubstituierte Hydrazin die Werte III.

I	$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$	(523.52)	Ber.	C	68.83	H	5.20	N	8.03
II	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NOP}$	(293.32)	Ber.	C	73.70	H	5.49	N	4.77
III	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3$	(632.59)	Ber.	C	68.35	H	4.94	N	4.43

Die bekannten Verbindungen II und III besitzen jedoch abweichende Schmelzpunkte ($\text{Fp}^{\text{II}} = 231\text{-}233^\circ\text{C}$, $\text{Fp}^{\text{III}} = 212\text{-}215^\circ\text{C}$).

Versuch 46: Umsetzung mit 1.1-Dimethylhydrazin

Zu 0.3 g (5 mMol) 1.1-Dimethylhydrazin in 20 ml Chloroform wurde in der Hochvakuum-Apparatur bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 30 ml Chloroform langsam eingetropft. Nach der gasvolumetrischen Bestimmung hatten sich aus der entfärbten Lösung 0.21 mMol Stickstoff entwickelt ($V = 598\text{ ml}$, $P = 6.5\text{ Torr}$, $T = 20^\circ\text{C}$). Erst nach weiterer Zugabe von 2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 40 ml Chloroform bei Raumtemperatur blieb die Farbe der Azo-Verbindung beim Eintropfen erhalten, nochmaliges halbstündiges Rühren entfärbte die Lösung wiederum. Es wurden erneut nur 0.43 mMol Stickstoff ($V = 245\text{ ml}$, $P = 32\text{ Torr}$, $T = 20^\circ\text{C}$) bestimmt. Nach Abkondensieren flüchtiger Produkte und des Lösungsmittels wurden 4.3 g viskoser gelber Rückstand aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkristallisiert und so 1.6 g (75 % d.Th.) Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl mit $\text{Fp} = 251\text{-}253^\circ\text{C}$ erhalten. Der Mischschmelzpunkt $\text{Fp} = 251\text{-}253^\circ\text{C}$ mit der reinen Verbindung aus Versuch 23 gab keine Depression. Weitere analysenreine Reaktionsprodukte waren nicht zu erhalten.

Versuch 47: Umsetzung mit N-Amino-piperidin

Zu 0.5 g (5 mMol) N-Amino-piperidin in 20 ml Methylenchlorid tropften bei 0°C an der Hochvakuum-Apparatur 4.3 g (10 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 40 ml Methylenchlorid. Stickstoff entstand nicht. Nach halbstündigem Rühren und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Cyclohexan/Methylenchlorid digeriert, die hinterbliebenen 1.52 g (3.5 mMol = 70 % d.Th.) Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl schmolzen nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser bei $249\text{-}254^\circ\text{C}$. Das Cyclohexan/Methylenchlorid-Filtrat dun-

stete bei 10^{-4} Torr ein. Digerieren des Rückstandes mit Äther sowie Benzol hinterließ 0.52 g eines farblosen Produktes, das oberhalb Raumtemperatur sinterte und ein Schmelzintervall bis 200°C aufwies; Reinigung war nicht zu erzielen. Aus dem Schmelzverhalten der Substanz darf man auf stark verunreinigtes Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl schließen. Das ätherische Filtrat lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels 0.8 g Rohprodukt, das mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther ($80-110^{\circ}\text{C}$) reinigte: gelbliche Kristalle mit $\text{Fp} = 115-117^{\circ}\text{C}$; nach den folgenden Analysenwerten handelt es sich um Diphenylphosphonsäure-piperidid $\text{Ph}_2\text{PO-N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$:

C/H-Bestimmung: 1.360 mg Substanz; 3.481 mg CO_2 und 0.818 mg H_2O

N-Bestimmung: 6.499 mg Substanz; 0.284 ml N_2 bei 25°C und 716 Torr

Molekulargewicht: 7.345 mg Substanz; 1 ml Benzol; $T = 37^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NOP}$ (285.33) Ber. C 71.56 H 7.07 N 4.91

Gef. C 69.85 H 6.73 N 4.72

Mol.-Gew. 292

Aus dem Benzol-Filtrat erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels ein drittes Reaktionsprodukt, das zur Beseitigung von Spuren Diphenylphosphonsäure-piperidid mit Benzol/Petroläther digeriert wurde und dessen mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton 0.4 g farblose Kristalle mit $\text{Fp} = 146-147^{\circ}\text{C}$ lieferte.

C/H-Bestimmung: 8.192 mg Substanz; 20.202 mg CO_2 und 4.639 mg H_2O

N-Bestimmung: 5.397 mg Substanz; 0.127 ml N_2 bei 28°C und 719 Torr.

Molekulargewicht: 7.488 mg Substanz; 1 ml Benzol; $T = 37^{\circ}\text{C}$

Gef. C 67.29 H 6.34 N 2.53

Mol.-Gew. 560

Die Analysenwerte entsprechen dem Atom-Verhältnis $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{P}_3$ mit PO durch Differenzbildung. Eine plausible Zuordnung gelang nicht; möglicherweise liegt ein Reaktionsgemisch vor.

4.7 Molekül-Komplexe mit Hydroxy-Aromaten

Versuch 48: Umsetzung mit Hydrochinon

2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl wurden in 50 ml Chloroform mit einer 0.25molaren ätherischen Hydrochinonlösung (1.38 g Hydrochinon in 50 ml peroxydfreiem Äther) titriert. Die Lösung trübte sich und schied einen orangeroten Niederschlag ab. Nach Verbrauch von 20.2 ml Hydrochinonlösung (0.56 g = 5.1 mMol Hydrochinon) war die anfangs blauviolette Lösung fast vollständig entfärbt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und ergab 2.57 g (95.2 % d.Th.) Rohprodukt mit Fp = 157-158°C (Zers.). Die Substanz löste sich leicht in Tetrahydrofuran, Dioxan, Eisessig, Methanol, schwer in Chloroform, Aceton, kaum oder nicht in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Petroläther, Wasser. Umkristallisation aus Chloroform (Lösungsfarbe blauviolett) ergab orangerote Kristalle mit Fp = 155-156°C (Zers.), die sich stets mit der blau-violetten Farbe des Diazens lösten.

C/H-Bestimmung: 3.596 mg Substanz; 8.781 mg CO₂ und 1.520 mg H₂O

N-Bestimmung: 6.925 mg Substanz; 0.344 ml N₂ bei 28°C und 712 Torr

Molekulargewicht: 1) 51.9 mg Substanz, 18.7 g Dioxan (K = 4.9 Grad/g/l),
Schmelzpunktsdepression 0.035°C

79.8 mg Substanz, 18.5 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.053°C

2) 103.4 mg Substanz, 18.7 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.073°C

116.0 mg Substanz, 18.7 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.114°C

105.0 mg Substanz, 18.7 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.102°C

113.1 mg Substanz, 18.7 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.075°C

insgesamt:

437.5 mg Substanz, 18.7 g Eisessig, Schmelzpunkts-
depression 0.364°C

3) 53.4 mg Substanz, 17.0 g THF (K = 2.30 Grad/g/l;
Siedepunktserhöhung 0.042°C

51.1 mg Substanz, 17.0 g THF, Siedepunktserhöhung
0.048°C

46.9 mg Substanz, 17.0 g THF, Siedepunktserhöhung
0.055°C

- 4) 97.8 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunktserhöhung
0.070°C
64.2 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunktserhöhung
0.059°C
64.0 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunktserhöhung
0.056°C
- 5) 75.5 mg Substanz, 16.7 g THF, Siedepunktserhöhung
0.053°C
53.0 mg Substanz, 16.7 g THF, Siedepunktserhöhung
0.025°C
29.6 mg Substanz, 16.7 g THF, Siedepunktserhöhung
0.020°C

$C_{30}H_{28}N_2O_4P_2$ (540.50)

Ber. C 66.67 H 4.85 N 5.18

Gef. C 66.64 H 4.73 N 5.27

Mol-Gew. Dioxan 387/397

Eisessig 291/212/215/251, Mittelwert: 251

THF 172/147/113/201/156/164/196/292/204

Versuch 49: Thermische Zersetzung von Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-
Hydrochinon

Ansatz I: in Petroläther

1.62 g (3 mMol) des 1:1-Addukts wurden in 80 ml Petroläther (80-110°C) 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Abnutschen hinterließ 1.62 g rote Kristalle mit Fp = 152-155°C (Zers.) entsprechend quantitativer Rückgewinnung unersetzten 1:1-Addukts.

Ansatz II: in Paraffinöl

2.7 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon wurden in Paraffinöl auf 145°C erhitzt. Bereits nach 30 Minuten schieden sich im Rückflußkühler dunkelgrün schillernde Kristalle ab; nach 25 Stunden befand sich an der gleichen Stelle ein farbloses Sublimat mit Fp = 173-176°C, dessen Mischschmelzpunkt mit Hydrochinon keine Depression zeigte. Stehen über Nacht, Abdekantieren des Paraffinöls, Digerieren mit Petroläther und Abnutschen ergab 1.9 g (70.4 Gew.%) Rückstand, der aus Methylenchlorid 0.1 g Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl

mit Fp = 240-245°C lieferte. Dreimaliges Ausschütteln des braunen Methylenchlorid-Filtrats mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und folgendem Ansäuern mit Salzsäure ergab 0.1 g Diphenylphosphonsäure mit Fp = 194-198°C aus Chloroform. Schließlich schied die mit Natriumsulfat getrocknete, zur Kristallbildung eingeengte Methylenchloridlösung nach Zugabe von Äther vermutlich 0.6 g 1.1.2-Tris-(diphenylphosphonyl)-hydrazin (0.6 g) ab mit Fp = 211-213°C aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Tierkohle; der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe (Versuch 30) zeigte jedoch einen Fp = 196-198°C.

Ansatz III: ohne Dispersionsmittel

In einem Sublimationsgefäß wurden an der Hochvakuum-Apparatur 3.0 g (5.6 mMol) 1:1-Addukt (Tetraphenyl-azo-diphosponyl-Hydrochinon) je eine Stunde auf 140-145°C und anschließend auf 160°C erhitzt. Bei 125°C bildeten sich am CO₂-gekühlten Sublimationsfinger 0.1 g teils dunkelgrüne teils gelbe Kristalle. Eine Hälfte des Kristallgemisches rekristallisierten wir aus Wasser und erhielten dunkelgrün schillernde Nadeln mit Fp = 165-168°C (Chinhydron Fp = 171°C). Die andere Hälfte wurde erneut auf 140-150°C erhitzt; hierbei sublimierten goldgelbe Nadeln mit Fp = 112-114°C, deren Mischschmelzpunkt mit p-Benzochinon keine Depression gab. Der gebildete Stickstoff wurde gasvolumetrisch zu 2.15 mMol bestimmt (V = 598 ml, P = 66 Torr, T = 21°C). Die verbliebenen 2.8 g Rückstand wurden in Chloroform gelöst und ergaben mit Kaliumbicarbonatlösung/Salzsäure 0.1 g Diphenylphosphonsäure mit Fp = 192-194°C. Das nach Abziehen des Chloroforms und Waschen mit Benzol Ungelöste (0.6 g) bestand aus Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosponyl mit Fp = 243-252°C aus Methanol.

Versuch 50: Umsetzung mit Resorcin

2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosponyl in 25 ml Chloroform wurden mit 20.2 ml einer 0.25molaren ätherischen Resorcinlösung bis zur Entfärbung titriert (0.56 g = 5.1 mMol Resorcin), es fielen 2.5 g roter Niederschlag mit Fp = 153°C (Zers.) aus. Das bläulich gefärbte Filtrat lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels weitere 0.18 g Rohprodukt mit Fp = 150°C; Gesamtrohausbeute 2.68 g = 99.3% d.Th.. Die Substanz war unlöslich in Benzol, schwerlöslich in Chloroform (blau) leichtlöslich in Dioxan (blau) und wurde aus Chloroform umkristallisiert; Fp = 147-148°C (Zers.)

C/H-Bestimmung: 5.122 mg Substanz; 12.313 mg CO₂ und 2.158 mg H₂O

N-Bestimmung: 13.946 mg Substanz; 0.669 ml N₂ bei 26°C und 720 Torr

- Molekulargewicht: 1) 76.5 mg Substanz; 19.7 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.067°C
67.5 mg Substanz; 19.7 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.045°C
2) 98.5 mg Substanz, 12.5 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.130°C
105.1 mg Substanz, 12.5 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.117°C

$C_{30}H_{26}N_2O_4P_2$ (540.50) Ber. C 66.67 H 4.85 N 5.18
Gef. C 65.60 H 4.72 N 5.19
Mol-Gew. 1) 284/373
2) 296/352

Versuch 51: Umsetzung von Azobenzol mit Resorcin

3.64 g (20 mMol) Azobenzol und 2.20 g (20 mMol) Resorcin wurden in 50 ml Äther gelöst; aus der roten Lösung flockte kein Niederschlag. Nach Vermischen einer Hälfte der Lösung mit 30 ml Petroläther (80-110°C) kristallisierten beim Abdunsten des Äthers Azobenzol mit Fp = 68-69°C und Resorcin mit Fp = 107-109°C aus. Die andere Hälfte der Lösung ergab nach Abdunsten des Äthers ein Kristallgemenge mit Fp = 91-99°C; der Mischschmelzpunkt Azobenzol:Resorcin = 1:1 beträgt 91-99°C.

Versuch 52: Umsetzung mit Brenzcatechin

2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 50 ml Chloroform wurden mit 0.25molarer (1.38 g Brenzcatechin in 50 ml absolutem Äther) ätherischer Brenzcatechinlösung versetzt. Nach Zugabe von 20.2 ml (5.1 mMol Brenzcatechin) hatte sich noch kein Niederschlag abgeschieden, doch fielen mit 50 ml Äther 1.03 g rote Kristalle mit Fp = 126-134°C (Zers.) aus. Das blaue Filtrat wurde bei 30-40°C weitgehend eingengt und mit weiteren 20.1 ml ätherischer Brenzcatechinlösung (5 mMol) versetzt, wobei nochmals 1.83 g Rohprodukt mit dem Fp = 126-134°C (Zers.) ausfielen; erhalten insgesamt 2.86 g (ber. 2.70 g), unlöslich in Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff, schwerlöslich in Chloroform, löslich in Dioxan, Eisessig und Äthanol, leichtlöslich in Tetrahydrofuran und Aceton. Verdünnte Lösungen des Addukts sind blass; konzentrierte in Chloroform dunkelrot, in Dioxan blau. Nach Umkristallisieren aus Chloroform und Abkühlen auf 0°C wies das Reaktionsprodukt ein Schmelzintervall von 110-122°C (Zers.) auf. Weitere zweimalige Reinigung führte zum Fp = 107-124°C (Zers.),

rasches Umkristallisieren aus Benzol zu Fp = 127-129°C (Zers.).

C/H-Bestimmung: 4.332 mg Substanz, 10.420 mg CO₂ und 1.868 mg H₂O

N-Bestimmung: 5.468 mg Substanz; 0.249 ml N₂ bei 26°C und 720 Torr

Molekulargewicht: 88.9 mg Substanz, 15.2 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.093°C

100.0 mg Substanz, 15.2 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.167°C

C₃₀H₂₆N₂O₄P₂ (540.50) Ber. C 66.67 H 4.85 N 5.18

Gef. C 65.64 H 4.83 N 4.92

Mol-Gew. 309/193

Versuch 53: Umsetzung mit Duro-hydrochinon

2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 25 ml Chloroform wurden tropfenweise mit einer 0.2molaren Lösung von 1.66 g Duro-hydrochinon in 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Zugabe von 33 ml (6.6 mMol) fielen 2.60 g (87.2 % d.Th.) oranger Niederschlag mit Fp = 230-232°C (Zers.) aus, das Filtrat blieb schwach blau. Der Niederschlag war löslich in Tetrahydrofuran, schwerlöslich in Dioxan und unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Benzol. Die Substanz ließ sich durch Umfällen aus Tetrahydrofuran mit Äther (Fp = 208-216°C, Zers.) nicht reinigen. Die Analysen wurden mit dem Rohprodukt nach Trocknen bei 10⁻⁴ Torr durchgeführt.

C/H-Bestimmung: 6.756 mg Substanz, 16.871 mg CO₂ und 3.519 mg H₂O

N-Bestimmung: 10.225 mg Substanz, 0.426 ml N₂ bei 22°C und 715 Torr

C₃₄H₃₄N₂O₄P₂ (596.61) Ber. C 68.45 H 5.74 N 4.70

Gef. C 68.14 H 5.83 N 4.54

Versuch 54: Umsetzung mit Tetrachlor-hydrochinon

Zu 2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 25 ml Chloroform wurde eine 0.2molare ätherische Tetrachlor-hydrochinon-Lösung (1.5 g/30 ml) zugetropft. Nach Zugabe von 30 ml war die Lösung farblos. Der rote Niederschlag mit Fp = 177-178°C (Zers.) wog 3.24 g (95.6 % d.Th.). Er war schwerlöslich in Dioxan und Tetrahydrofuran, unlöslich in chlrorierten Kohlenwasserstoffen sowie Benzol und ließ sich durch Umkristallisieren nicht reinigen. Schließlich wurde das Rohprodukt analysiert.

C/H-Bestimmung: 5.238 mg Substanz, 10.082 mg CO₂ und 1.561 mg H₂O
N-Bestimmung: 12.180 mg Substanz, 0.473 ml N₂ bei 26°C und 710.5 Torr

C₃₆H₂₂Cl₄N₂O₄P₂ (678.30) Ber. C 53.12 H 3.27 N 4.13
Gef. C 52.53 H 3.34 N 4.15

Versuch 55: Umsetzung von Azo-dicarbonsäure-diäthylester mit Tetrachlorhydrochinon

1.0 g (5.8 mMol) Azo-dicarbonsäure-diäthylester in 10 ml Äther und 1.24 g (5 mMol) Tetrachlorhydrochinon in 30 ml Äther wurden bei Raumtemperatur vereinigt. Nach Stehen über Nacht zogen wir von der klaren orange-gelben Lösung das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab, digerierten die 0.91 g Rückstand mit Benzol und saugten ab. Erhalten wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser ein stickstoff-freies Reaktionsprodukt mit Fp = 241-243°C. Nach Analyse und Schmelzpunkt handelt es sich um unverändertes Tetrachlorhydrochinon.

C/H-Bestimmung: 8.105 mg Substanz, 8.620 mg CO₂ und 0.614 mg H₂O

Molekulargewicht: 6.992 mg Substanz, 1 ml Dioxan; T = 37°C

C₈H₂Cl₄O₂ (247.91) Ber. C 29.07 H 0.81
Gef. C 29.02 H 0.85
Mol-Gew. 264

Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat ergab 1.15 g rohen Rückstand, der aus Chloroform in gelben Blättchen mit Fp = 298-301°C (im zugeschmolzenen Röhrchen) ausfiel; der Mischschmelzpunkt mit Chloranil wies keine Depression auf.

Versuch 56: Umsetzung von Tetraphenylhydrazin-1.2-diphosphonyl mit Chloranil

Ansatz I: in Chloroform

2.16 g (5 mMol) Tetraphenylhydrazin-1.2-diphosphonyl und 1.23 g (5 mMol) Chloranil blieben nach 15 Stunden in 100 ml siedendem Chloroform unverändert, obwohl sich die gelbe Lösung rot färbte: Die nach Kühlen auf 0°C abgenutzten 1.0 g Chloranil (81.3% d.Th.) wiesen im zugeschmolzenen Röhrchen einen Fp = 293-296°C auf (eingesetztes Chloranil Fp = 294-296°C). Der nach Abziehen des Chloroforms hinterbliebene Rückstand lieferte nach Auskochen mit Benzol 2.0 g Ausgangshydrazin (92.6% d.Th.) mit Fp = 251-254°C aus Methanol/Tierkohle.

Das rotgefärbte Benzol-Filtrat erlaubte keine Isolierung weiterer schmelzpunkt-reiner Produkte.

Ansatz II: in Xylol

10.75 g (25 mMol) Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl und 6.25 g (25 mMol) Chloranil wurden in 150 ml über Calciumhydrid destilliertem Xylol 24 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die gelbe Lösung färbte sich schwarzbraun; nach dem Erkalten fiel ein kristalliner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2n Natronlauge ausgeschüttelt und zur wirksamen Trennung beider Phasen von einem nicht weiter untersuchten grauen Schleim abgenutscht. Ansäuern mit 2n Salzsäure ergab 7.0 g braunen Niederschlag, der mit Aceton digeriert, abgenutscht und gewaschen wurde. Die so erhaltenen 4.12 g Rückstand bestanden aus Diphenylphosphonsäure mit $F_p = 196-198^{\circ}\text{C}$ aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle. Das Filtrat hinterließ nach Abziehen des Acetons und Kristallisation des Rückstandes aus Eisessig mit Tierkohlezusatz 2.88 g = 11.6 mMol = 46 % d.Th. Tetrachlor-hydrochinon mit $F_p = 241-243^{\circ}\text{C}$ und depressionslosem Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat.

Versuch 57: Umsetzung mit Hydrochinon-monomethyläther

Ansatz I: Verhältnis 1 : 4

Beim Versetzen der Lösung von 2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azodiphosphonyl in 20 ml Chloroform mit einer Lösung von 2.48 g (20 mMol) Hydrochinon-monomethyläther im 100 ml absolutem Äther fiel die Azo-Verbindung wieder aus. Durch Abziehen des Äthers bei $30-40^{\circ}\text{C}$ wurde sie wieder in Lösung gebracht. Bei vollständigem Eindunsten verblieb eine orangefarbene Substanz mit dem Schmelzintervall $47-88^{\circ}\text{C}$, nach Waschen mit Äther betrug der $F_p = 88-90^{\circ}\text{C}$. Das Addukt war leichtlöslich in Chloroform (blau), Dioxan (blau) und Benzol (rot); schwerlöslich in Cyclohexan, unlöslich in Äther. Die Verbindung ließ sich nicht umkristallisieren; beim Versuch aus Lösungen in Benzol oder Dioxan mit Äther umzufällen, kristallisierte lediglich die Azo-Verbindung aus (blaue Kristalle). Das rohe Tetraphenyl-azo-diphosphonyl-Hydrochinon-monomethyläther-Addukt wurde daraufhin in Methylenchlorid gelöst und bis zur Rotfärbung der Lösung mit Petroläther ($80-110^{\circ}\text{C}$) versetzt. Nach Stunden kristallisierten orangerote Kristalle mit $F_p = 88-89^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

C/H-Bestimmung: 4.341 mg Substanz; 10.530 mg CO₂ und 2.030 mg H₂O
N-Bestimmung: 15.255 mg Substanz; 0.598 ml N₂ bei 25°C und 718 Torr

Molekulargewicht: 1) 99.0 mg Substanz, 17.2 g Benzol, Schmelzpunkts-
depression 0.047°C
130.3 mg Substanz, 17.2 g Benzol, Schmelzpunkts-
depression 0.087°C
80.0 mg Substanz, 17.2 g Benzol, Schmelzpunkts-
depression 0.058°C
insgesamt:
309.3 mg Substanz, 17.2 g Benzol, Schmelzpunkts-
depression 0.192°C
2) 86.4 mg Substanz 15.2 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.100°C
58.4 mg Substanz, 15.2 g Dioxan, Schmelzpunkts-
depression 0.072°C
3) 97.8 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunkts-
erhöhung 0.070°C
64.2 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunkts-
erhöhung 0.059°C
64.0 mg Substanz, 16.0 g THF, Siedepunkts-
erhöhung 0.056°C.

C₃₈H₃₆N₂O₆P₂ (678.67) Ber. C 67.25 H 5.35 N 4.13
 Gef. C 66.19 H 5.23 N 4.24
Mol-Gew. 1) 625/444/124
insgesamt: 478
2) 278/262
3) 201/157/165

Ansatz II: Verhältnis 1:1

In eine Lösung von 1.08 g (2.5 mMol) der Azo-Verbindung und 0.31 g (2.5 mMol) Hydrochinon-monomethyläther in 5 ml Methylenchlorid wurden 15 ml Petroläther (80-110°C) eingetropft. Beim Abdunsten des Lösungsmittels entstanden:

1) Blaurote Kristalle mit Fp = 76-84°C (Zers.), vermutlich ein Gemisch der Azo-Verbindung mit dem 1:2-Addukt. 2) Rote Kristalle mit Fp = 86-90°C (Zers.), vermutlich das 1:2-Addukt (Fp = 88-89°C, Zers.). 3) Blaue Kristalle mit Fp = 120-130°C (Zers.), vermutlich eingesetzte überschüssige Azo-Verbindung

(Fp = 120-130°C, Zers.); für ein Gemisch der rotvioletten und blauvioletten Form vgl. Versuch 24. Ein 1:1-Addukt von Hydrochinon-monomethyläther an Tetraphenyl-azo-diphosphonyl bildet sich somit offenbar nicht.

Versuch 58: Umsetzung mit Hydrochinon-dimethyläther

Ansatz I: in Chloroform

In eine Lösung von 2.15 g (5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 0.69 g (5 mMol) Hydrochinon-dimethyläther in 10 ml Chloroform wurden 25 ml wasserfreier Äther eingetropft. Es fielen 1.64 g blaue Kristalle mit Fp = 135°C (Zers.) aus; das blaue Filtrat lieferte, mit weiterem Äther bis zur Entfärbung versetzt, nochmals 0.4 g der eingesetzten Azo-Verbindung mit Fp = 135°C (Zers.).

Ansatz II: in gesättigter Chloroform-Lösung

Zu 0.85 g (6.2 mMol) Hydrochinon-dimethyläther und 0.54 g (1.3 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 4 ml Chloroform tropften 5 ml Äther. Aus der blauen Lösung schieden sich 0.35 g blauviolette Kristalle der Azoverbindung mit Fp = 118-128°C (Zers.) ab. Das Filtrat ergab nach Abziehen der Lösungsmittel ein Kristallgemisch der Ausgangsverbindungen. Abgenutztes Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und das aus dem Filtrat gewonnene Kristallgemisch wurde erneut in 6 ml Chloroform/Äther (2:1) gelöst. Nach Stehen über Nacht hatten sich abermals nur wenige blaue Kristalle der Azo-Verbindung gebildet.

Ansatz III: Verhältnis 1:20

0.04 g (0.1 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 2.76 g (20 mMol) Hydrochinon-dimethyläther wurden in 2 ml Chloroform gelöst. Aus der nach Zugabe von 4 ml absolutem Äther schwachroten Lösung schieden sich beim Stehen über Nacht keine Kristalle ab.

Ansatz IV: Verhältnis 1:200

Schließlich wurde eine Lösung der Komponenten im Verhältnis Tetraphenyl-azo-diphosphonyl : Hydrochinon-dimethyläther = 1 : 200 in 20 ml Methylenchlorid/Petroläther (1:1) gelöst. Beim Stehen über Nacht kristallisierte trotzdem die blaue Azo-Verbindung neben wenig farblosen Schuppen von Hydrochinon-dimethyläther.

Versuch 59: Umsetzung mit Tetrachlor-hydrochinon-dimethyläther

Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und überschüssiger Tetrachlor-hydrochinon-dimethyläther (Fp = 164°C) wurden in Chloroform gelöst und Äther zugegeben; es kristallisierten farblose Nadeln von Tetrachlorhydrochinon-dimethyläther mit Fp = 165-166°C aus. In einem weiteren Ansatz in Methylenchlorid/Petroläther (80-110°C) kristallisierte über Nacht die blaue Phosphor-azo-Verbindung mit Fp = 128-136°C (Zers.) aus.

Versuch 60: Umsetzung mit Duro-hydrochinon-dimethyläther

Aus einer konzentrierten Lösung von 0.09 g (0.2 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und 0.39 g (2 mMol) Duro-hydrochinon-dimethyläther in Methylenchlorid/Petroläther (1:1) schieden sich über Nacht die Ausgangskomponenten nebeneinander ab. Nach Abziehen der Lösungsmittel und Zugabe weiterer 0.58 g (3 mMol) Duro-hydrochinon-dimethyläther kristallisierten aus konzentrierter Methylenchlorid/Petroläther-Lösung über Nacht wiederum Tetraphenyl-azo-diphosphonyl und Duro-hydrochinon-dimethyläther.

Versuch 61: Umsetzung mit p-Phenylendiamin

1.07 g (2.5 mMol) Tetraphenyl-azo-diphosphonyl in 15 ml Methylenchlorid wurden unter Stickstoff mit einer Lösung von 0.27 g (2.5 mMol) p-Phenylendiamin in 20 ml Methylenchlorid vereinigt. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum färbte sich die anfangs blaue Lösung rotbraun, und es fiel ein dunkelbrauner Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther versetzt und der Niederschlag mit Fp = 220-230°C abgenutscht. Aus dem im Vakuum eingedunsteten Filtrat schied sich ebenfalls ein dunkelbrauner Rückstand mit Fp = 223-225°C ab. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Aktivkohle wurde ein farbloses Produkt, Tetraphenyl-hydrazin-1.2-diphosphonyl mit Fp = 249-252°C, erhalten; der Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichsmaterial aus Versuch 23 ergab keine Depression. Es hat sich demnach kein äquimolares Addukt der Azo-Verbindung an die benzoide Komponente gebildet, sondern die Umsetzung war als Redox-Reaktion abgelaufen; die Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins wurden nicht untersucht.

L i t e r a t u r

- 1) H. BOCK u. K.-L. KOMPA, Angew.Chem. 74, 327 (1962).
- 2) H. BOCK u. G. RUDOLPH, Chem.Ber. 94, 1457 (1961).
- 3) E. FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 190, 166 (1878).
- 4) E. FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 199, 319 (1879).
- 5) E. RENOUF, Ber.dtsch.Chem.Ges. 13, 2169 (1880).
- 6) H. WIELAND, Ber.dtsch.Chem.Ges. 41, 3498 (1908).
- 7) M. BUSCH, H. MÜLLER u. E. SCHWARZ, Ber.dtsch.Chem.Ges. 56, 1602 (1923), vgl. auch O. DIELS, Ber.dtsch.Chem.Ges. 56, 1933 (1923).
- 8) W.R. McBRIDE u. H.W. KRUSE, J.Amer.chem.Soc. 79, 527 (1957).
- 9) W.R. McBRIDE u. H.W. KRUSE, J.Amer.chem.Soc. 74, 6568 (1957).
- 10) W.R. McBRIDE u. E.M. BENS, J.Amer.chem.Soc. 81, 5546 (1959).
- 11) W.E. BULL, J.A. SEATON u. L.F. AUDRIETH, J.Amer.chem.Soc. 80, 2516 (1958).
- 12) R.L. HINMAN u. K.L. HAMM, J.Amer.chem.Soc. 81, 3294 (1959).
- 13) L. HORNER u. H. FERNEKESS, Chem.Ber. 94, 712 (1961).
- 14) K. RONCO u. H. ERLÉNMEYER, Helv.Chim.Acta 39, 1045 (1956).
- 15) K. RONCO, B. PRIJS u. H. ERLÉNMEYER, Helv.Chim.Acta 39, 1253 u. 2089 (1956).
- 16) J.S. WATSON, J.chem.Soc. (London) 1956, 3677.
- 17) F. KLAGES, Liebigs Ann.Chem. 541, 1 (1941).
- 18) A. MEUWSEN u. H. TISCHER, Z.anorg.allg.Chem. 294, 282 (1958).
- 19) vgl. z.B. H. BOCK, Z.Naturforsch. 17b, 423 (1962).
- 20) O. DIELS u. E. BORGWARDT, Ber.dtsch.Chem.Ges. 53, 150 (1920).
- 21) H. ZIMMER, L.F. AUDRIETH, M. ZIMMER u. R.A. ROWE, J.Amer.chem. Soc. 77, 790 (1955).
- 22) vgl. die Zusammenfassung bei W. THEILACKER u. E. WEGNER, Angew.Chem. 72, 127 (1960).
- 23) F. SOMMER, O.F. SCHULZ u. M. NASSAU, Z.anorg.allg.Chem. 147, 142 (1925).
- 24) G. GEVER u. K. HAYES, J.org.Chem. 14, 813 (1949).
- 25) R. GÖSL u. A. MEUWSEN, Chem.Ber. 92, 2521 (1959).
- 26) U. WANNAGAT u. R. PFEIFFENSCHNEIDER, Z.anorg.allg.Chem. 297, 151 (1958).
- 27) Org. Synth. 34, 97 (1954).

- 28) Experimentelle Einzelheiten enthält die Diplomarbeit E. KINZEL, München 1961.
- 29) B. HELFERICH u. H. GRÜNERT, Ber.dtsch.chem.Ges. 73, 1131 (1940).
- 30) F. EPHRAIM u. M. SACKHEIM, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3417 (1911).
- 31) R. HUISGEN, F. JAKOB, W. SIEGEL u. A. CADUS, Liebigs Ann.Chem. 590, 1 (1954).
- 32) L. HORNER u. W. NAUMANN, Liebigs Ann.Chem. 587, 81 (1954).
- 33) vgl. z.B. R. STOLLE u. A. BENRATH, J.prakt.Chem. (2) 70, 265 (1904).
- 34) G.O. SCHENK u. H. FORMANEK, Angew.Chem. 70, 505 (1958).
- 35) K. ALDER u. T. NOBLE, Ber.dtsch.Chem.Ges. 76, 54 (1943).
- 36) D.C. MORRISON, J.org.Chem. 23, 1072 (1958).
- 37) V.A. GINSBURG, M.N. VASILEVA, S.S. DUBOV u. A.Y. YAKUBOVICH, Zhur.Obshchei Khim. 30, 2854 (1960), ref. C.A. 55, 17477 b (1961).
- 38) S.B. NEEDLEMAN u. M.C. CHANG-KUO, Chem.Rev. 62, 404 (1962).
- 39) G.O. SCHENK u. N. ENGELHARD, Angew.Chem. 68, 71 (1956).
- 40) L. HORNER u. E. SPIETSCHKA, Chem.Ber. 89, 2765 (1956).
- 41) K.E. COOPER u. E.H. INGOLD, J.chem.Soc. (London) 1926, 1894.
- 42) G.W. KENNER u. R.J. STEDMAN, J.chem.Soc. (London) 1952, 2089.
- 43) R. HUISGEN u. F. JAKOB, Liebigs Ann.Chem. 590, 37 (1954).
- 44) R. HUISGEN u. H. POHL, Chem.Ber. 93, 527 (1960).
- 45) E. MÜLLER u. S. PETERSEN, Angew.Chem. 63, 18 (1951).
- 46) J.M. CINNAMON u. K. WEISS, J.org.Chem. 26, 2644 (1961).
- 47) R. STOLLE u. W. REICHERT, J.prakt.Chem. (2) 122, 344 (1928).
- 48) A. ZWEIG u. A.K. HOFFMANN, J.Amer.chem.Soc. 85, 2736 (1963).
- 49) vgl. BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie Syst. Nr. 2092; 12, I 218.
- 50) E.J. COREY, W.L. MOCK u. D.J. PASTO, Tetrah.Letters 1961, 347.
- 51) E. MÜLLER u. H. HUBER-EMDEN, Liebigs Ann.Chem. 649, 81 (1961).
- 52) B.T. NEWBOLD, J.org.Chem. 27, 3919 (1962).
- 53) P.F. HOLT u. B.P. HUGHES, J.chem.Soc. (London) 1954, 764.
- 54) H. GILMAN u. J.C. BAYLIE, J.org.Chem. 2, 84 (1937).
- 55) D. WITTENBERG, M.V. GEORGE, T.C. WU, D.H. MILES u. H. GILMAN, J.Amer.chem.Soc. 80, 4532 (1958).
- 56) M.V. GEORGE, D. WITTENBERG u. H. GILMAN, J.Amer.chem.Soc. 81, 361 (1959).
- 57) J.W.B. REESOR u. G.F. WRIGHT, J.org.Chem. 22, 375 (1957).
- 58) M.S. KHARASCH, M. ZIMMERMANN, W. ZIMMT u. W. NUDENBERG, J.org.Chem. 18, 1945 (1953).

- 59) W. BRADLEY u. J.D. HANNON, J.chem.Soc. (London) 1962, 2713.
- 60) B.M. MIKHAILOV u. J.S. SAVELEVA, Izvest.Akad.Nauk. SSSR Otdel Chim. Nank 1959, 1304, ref. C.A. 54, 1372 e (1960).
- 61) S. MURAHASHI u. S. HORIE, J.Amer.chem.Soc. 78, 4816 (1956)
vgl. auch ref. C.A. 55, 5510 (1961).
- 62) J.P. KLEIMAN u. M. DUBECK, J.Amer.chem.Soc. 85, 1544 (1963).
- 63) R. HUISGEN u. R. LUX, Chem.Ber. 93, 540 (1960).
- 64) C.K. JNGOLD u. S.D. WEAVER, J.chem.Soc. (London) 1925, 378.
- 65) M. BUSCH, H. MÜLLER u. E. SCHWARZ, Ber.dtsch.Chem.Ges. 56, 1600 (1923).
- 66) G. YOUNG u. E. WITHAM, J.chem.Soc. (London) 77, 225 (1900).
- 67) vgl. BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie, Syst. Nr. 392; 562, I 566, II 966, III 1747.
- 68) E. MÜLLER u. W. RUNDEL, Chem.Ber. 90, 1307 (1957).
- 69) J.A. KERR u. J.G. CALVERT, J.Amer.chem.Soc. 83, 3391 (1961).
- 70) B.W. LANGLEY, B. LYTHGOE u. L.S. RAYNER, J. chem.Soc. (London) 1952, 4191.
- 71) J.D. BROWN u. J.D. DUNITZ, Acta Cryst. 13, 28 (1960).
- 72) R. HUISGEN, Österr. Chem. Ztg. 55, 237 (1954).
- 73) Dissertation G. RUDOLPH, München 1962.
- 74) Dissertation E. BALTIM, München 1963.
- 75) L. HORNER u. E.H. WINKELMANN, Angew.Chem. 71, 349 (1959).
- 76) R. FILLER, Chem.Rev. 63, 21 (1963).
- 77) vgl. hier und im Folgenden H.H. JAFFE u. M. ORCHIN "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley a. Sons Inc. New York 1962.
- 78) H.A. STAAB "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1960.
- 79) W. MANSFIELD CLARK "Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems" The Williams a. Wilkins CO. Baltimore 1960.
- 80) K. DIMROTH, C. REICHARDT u. T. SIEPMANN, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963).
- 81) E.M. KOSOWER, J.Amer.chem.Soc. 80, 3253 (1958).
- 82) H.H. JAFFÉ, SI-JUNG REH u. R.W. GARDNER, J. Molecular Spectroscopy 2, 120 (1958).
- 83) Nach einer Anregung von Priv.-Doz. Dr. F. DÖRR, T.H. München.
- 84) C. WEYGAND u. W. LANZENDORF, J.prakt.Chem. 151, 208 (1938).
- 85) H. BOCK, C. SCHNEIDER, J. KRONER u. A. WINTERSTEIN, unveröffentlicht.

- 86) J.A.KETELAAR, H.R.GERSMANN u. F.HARTOG, Recueil Trav.chim. Pays-Bas 77, 982 (1958).
- 87) R.B.WOODWARD u. T.J.KATZ, Tetrahedron 5, 71 (1959).
- 88) R. HUISGEN, Angew.Chem. 75, 604 u. 742 (1963).
- 89) J.SAUER, Habilitationsschrift München 1963.
- 90) P.G.WILKINSON u. R.S.MULLIKEN, J.chem.Physics 23, 1895 (1955).
- 91) K.T.POTTS, J.chem.Soc. (London) 1954, 346 und Chem.Rev. 61, 87 (1961).
- 92) E.CHINOPOROS, Chem.Rev. 63, 235 (1963).
- 93) E.MÜLLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 3001 (1914).
- 94) H.STAUDINGER u. A.GAULE, Ber.dtsch.Chem.Ges. 49, 1951 (1916).
- 95) O.DIELS u. H.KÖNIG, Ber.dtsch.Chem.Ges. 71, 1179 (1938).
- 96) E.FAHR, Liebigs Ann.Chem. 638, 1 (1960) u. Angew.Chem. 73, 536 (1961).
- 97) E.FAHR u. F.SCHECKENBACH, Liebigs Ann.Chem. 655, 86 (1962).
- 98) E.SCHMITZ, Angew.Chem. 73, 23 (1961).
- 99) R.STOLLE u. G.ADAM, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1656 (1924).
- 100) H. BOCK u. J.KRONER, unveröffentlicht.
- 101) H.C.RAMSPERGER, J.Amer.chem.Soc. 49, 912 und 1995 (1927).
- 102) G.O.PRITCHARD, H.O.PRITCHARD u. A.F.TROTMAN-DICKENSON, Chem. and Ind. 1955, 564.
- 103) J.R.DACEY u. D.M.YOUNG, J.chem.Physics 23, 1302 (1955).
- 104) R. HUISGEN, F. JAKOB u. G.S.MISRA, unveröffentlicht.
- 105) C.V.KING u. J.J.JOSEPHS, J.Amer.chem.Soc. 66, 768 (1944).
- 106) E.E.VAN TEMELEN, R.S.DEWEY u. R.J.TIMMONS, J.Amer.chem.Soc. 83, 3725 (1961).
- 107) J.K.STILLE u. T.ANYOS, J.org.Chem. 27, 3352 (1962).
- 108) O.DIELS u. C.WULFF, Liebigs Ann.Chem. 437, 309 (1924).
- 109) R.STOLLE, Ber.dtsch.Chem.Ges. 45, 289 (1912).
- 110) O.DIELS u. P.FRITZSCHE, Ber.dtsch.Chem.Ges. 44, 3018 (1911).
- 111) DRP 125390 FARBWERKE HOECHST, ref. FRIEDLAENDER "Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 6, 1049 (1900-1902).
- 112) W.MADELUNG u. E.KERN, Liebigs Ann.Chem. 427, 1 (1922).
- 113) R.GÖSL u. A.MEUWSEN, Chem.Ber. 92, 2521 (1959).
- 114) B.HELFFERICH u. H.FLECHSIG, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 532 (1942).
- 115) P.K.DUTT, J.chem.Soc. (London) 1924, 1463.
- 116) G.JACOBSEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 1519 (1875).
- 117) WM.A.HIGGINS, P.W.VOGEL u. W.G.CRAIG, J.Amer.chem.Soc. 77, 1864 (1955).

- 118) L.F.AUDRIETH, R.GHER Jr. u. W.C.SMITH, J.org.Chemistry 20, 1288 (1955).
- 119) GATTERMANN-WIELAND "Die Praxis des organischen Chemikers" DE GRUYTER u. CO Berlin 1961, S. 235.
- 120) H.STAUDINGER, E.ANTHES u. F.PFENNINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1928 (1916).
- 121) Arbeitsvorschrift nach R.HUISGEN, unveröffentlicht.
- 122) B.B.HUNT u. B.C.SAUNDERS, J.chem.Soc. (London) 1957, 2413.
- 123) Arbeitsvorschrift nach H.BEHRINGER, unveröffentlicht.
- 124) L.KNORR, Liebigs Ann.Chem. 221, 297 (1883).
- 125) GATTERMANN-WIELAND "Die Praxis des organischen Chemikers" DE GRUYTER u. CO Berlin 1961, S. 250.
- 126) H.BOCK u. G.RUDOLPH, Z.anorg.allg.Chem. 311, 117 (1961).
- 127) T.H.JAMES u. A.WEISSBERGER, J.Amer.chem.Soc. 60, 98 (1938).
- 128) ORGANIC SYNTHESSES Coll.Vol. II, 254 (1957).
- 129) C.GRAEBE, Liebigs Ann.Chem. 263, 16 (1891).
- 130) F.MAUTHNER, J.prakt.Chem. (2) 149, 234 (1937).
- 131) M.H.VERMEULEN, Recueil Trav.Chim. Pays-Bas 25, 12 (1906).
- 132) H.SCHMID, A.EBNÖTHER u. TH.M.MEIJER, Helv.chim.Acta 33, 1751 (1950).
- 133) F.G.MANN u. E.J.CHAPLIN, J.chem.Soc. (London) 1937, 527.
- 134) I.M.KOLTHOFF, J.Amer.chem.Soc. 46, 2009 (1924).
- 135) R.GÖSL u. A.MEUWSEN, Chem.Ber. 92, 2521 (1959).
- 136) E.WEISS, Z.anorg.allg.Chem. 287, 223 (1956).

L e b e n s l a u f

Eckhard Kinzel, geboren am 20. Dezember 1934 in Breslau.

Eltern: Dr.med. Hans Kinzel, Facharzt für Chirurgie

Liselotte Kinzel, geb. Swiderski.

Ausbildung:

1941 - 1945	Volksschule in Bunzlau/Schlesien und Gosberg/Ofr.
1945 - 1949	Realschule in Forchheim/Ofr.
1950 - 1952	Ludwigsoberrealschule in München
1952	Studium an der Universität München, Naturwissenschaftliche Fakultät
1954	Studium der Chemie an der Universität München
Juni 1956	Diplom-Vorprüfung
Februar 1959	Diplom-Hauptprüfung
Mai 1959 -	
Januar 1961	Diplomarbeit "Versuche zur Darstellung anorganischer Tetrazene" am Institut für Anorganische Chemie der Universi- tät München, danach Dissertation daselbst unter Prof. Dr. Egon Wiberg.

